

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KAIKE ROSIVAN MAIA PACHECO

ESTABILIDADE, DEGRADAÇÃO E TEMPO DE VIDA DE FILMES FINOS DE PSIF-  
DBT EM DIFERENTES SOLVENTES

CURITIBA

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KAIKE ROSIVAN MAIA PACHECO

Estabilidade, degradação e tempo de vida de  
filmes finos de PSIF-DBT em diferentes  
solventes

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Física do Setor de Ciên-  
cias exatas da Universidade Federal do Pa-  
raná, como parte dos requisitos para a ob-  
tenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Profa. Dra. Lucimara Stolz Ro-  
man.

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

P116e

Pacheco, Kaike Rosivan Maia

Estabilidade, degradação e tempo de vida de filmes finos de PSIF- DBT em diferentes solventes [recurso eletrônico] / Kaike Rosivan Maia Pacheco. – Curitiba, 2019.

Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós – Graduação em Física, 2019.

Orientador: Lucimara Stolz Roman.

1. Filmes finos. 2. Polímeros. 3. Polímeros - Biodegradação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 530.4275

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **KAIKE ROSIVAN MAIA PACHECO** intitulada: "**Estabilidade, degradação e tempo de vida de filmes finos de PSIF-DBT em diferentes solventes**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 08 de Agosto de 2019.



LUCIMARA STOLZ ROMAN

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)



CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

# Agradecimentos

- Agradeço primeiramente a Deus, que nos concede todos os dias a benção de gozar plenamente da vida.
- Aos meus pais, que sempre me deram todo suporte durante a minha carreira acadêmica até aqui, incentivando-me a me dedicar nas minhas metas e permitindo, assim, que sempre alcance meus objetivos.
- A professora Lucimara Stolz Roman, que me aceitou e me orientou nesses anos de mestrado sempre com muita paciência, firmeza, coerência e que me ensinou que todos merecem compreensão.
- A amiga Luana que com muita paciência ajudou em minha orientação, disponibilizando uma grande parte do seu pouco tempo para me tirar dúvidas e dar conselhos valiosos que levarei para toda vida científica e a amiga Maiara, que por muitas vezes deixou de lado suas dezenas de atividades para me ajudar com dúvidas, me dar direcionamento e orientação.
- A Caroline, que esteve comigo em uma parte difícil dessa jornada durante o mestrado, que foi um ponto de descontinuidade, me escutava sempre que precisava, e apoiava em tudo que era necessário.
- A Talitha e Morgana, que descobri serem grandes amigas, e ao longo desses meses se tornaram irmãs científicas, sempre estiveram dispostas a conversar e ajudar em todos os "pepinos" no laboratório.
- Aos amigos do departamento Menon, Alexandre, Bruno, Roberto, Kiataki, Thales, Cesar, Murilo, Danilo.
- Aos amigos que dividiram moradia comigo ao longo desses anos Aluizio, Vitor, Aron, Raul, Adriano, Matheus, Edson, Miguel, Yonathan (Peruano), Jarbas, Wellington.
- Aos amigos do grupo Dine por toda ajuda nas pesquisas e conclusões.
- A todos os funcionários do departamento de pós-graduação em Física da UFPR, especialmente ao secretário Leandro e a Gislaine.
- A todos que participaram de forma direta ou indireta contribuindo para que esse trabalho pudesse ser concluído.
- Ao auxílio financeiro da agência de fomento CAPES.

*"Tudo aquilo que o homem ignora, não existe para ele. Por isso o universo de cada um se resume no tamanho do seu saber."*

*Albert Einstein.*

# RESUMO

Com a crescente necessidade de geração de eletricidade, estudos têm sido feitos em busca de novas fontes de energia limpa, e dispositivos fotovoltaicos são o principal assunto de várias pesquisas. OPVs (*fotovoltaicos orgânicos - como são conhecidos*) apresentam vantagens sobre as células solares inorgânicas como baixo peso, produção de baixo custo esperado, mas principalmente sua flexibilidade.

O uso dos OPVs ainda é limitado por causa de seu curto tempo de vida quando não encapsulado, mas sua estabilidade pode ser aumentada devido ao encapsulamento. Neste trabalho, estudou-se a estabilidade e o tempo de vida de filmes de copolímeros de PSIF-DBT produzidos por diferentes processamentos, submetendo-os a condições específicas de iluminância, temperatura e umidade. Os filmes foram degradados dentro de uma câmara que simula condições climáticas específicas, desenvolvida em laboratório, de acordo com os padrões internacionais. Utilizando espectroscopia ótica dos filmes degradados, o trabalho procura entender quais condições levam a uma maior redução da eficiência e acelera sua degradação e a mudança na morfologia desses filmes.

**Palavras-chave:** Copolímeros D-A, PSIF-DBT, Fotodegradação, Degradação, Orgânicos fotovoltaicos, Filmes poliméricos.

# ABSTRACT

With the growing need for electricity generation, studies have been made searching for new sources of clean energy, and photovoltaic devices are the main subject of several researches. OPVs (organics photovoltaics - as they are known) present advantages over the inorganic solar cells like low weight, expected lower cost production, but mainly its flexibility.

The use of the OPVs is still limited because of its short lifetime when non-encapsulated, but its stability can be increased due to encapsulation. In this work, the stability and lifetime of films of PSIF-DBT copolymers made by different processing were studied by submitting them to specific illuminance, temperature and humidity conditions. The films were degraded inside a chamber that simulates specific climate conditions, developed in the laboratory, according to international standards. Using optical spectroscopy of the degraded films, the work tries to understand which conditions lead to a greater reduction of the efficiency and accelerates its degradation and the change in the morphology of this films.

**Keywords:** copolymers D-A, PSIF-DBT, Photodegradation, Degradation, Organics photovoltaic, Polymeric films.



## Lista de Figuras

1.1	Gráfico do crescimento do consumo de energia [1] . . . . .	16
1.2	Carregador solar portátil. FONTE:PRINTED ELECTRONICS WORLD . . . . .	18
1.3	Carro elétrico com energia elétrica gerada com o auxílio de OPVs. FONTE:SUNNEW . . . . .	18
2.1	Ilustração de moléculas formando meros em polímeros. . . . .	20
2.2	Exemplo de polímeros conjugados [17] . . . . .	21
2.3	Moléculas a)etano, b)eteno e c)etino, representando as respectivas ligações do carbono: simples, duplas e triplas, com as suas hibridizações [19]. . . . .	22
2.4	Representação da diferença de energia dos orbitais ligante e antiligante. [20] . . . . .	22
2.5	(a) Orbitais e ligações químicas na molécula de benzeno. (b) Desdobramento dos níveis de energia . . . . .	23
2.6	Ilustração da estrutura do polímero P3HT [24] . . . . .	24
2.7	Ilustração da estrutura química do (a) tiofeno, (b) tiofeno fundido, (c) bifenilo e (d) F8T2. . . . .	25
2.8	Ilustração de arquitetura de dispositivo em monocamada . . . . .	26
2.9	Representações de um processo de recombinação radiativa de elétrons livres e buracos com a) um gap de banda direto e b) com um gap de banda indireto [50]. . . . .	31
2.10	Espectro de absorção de um material e método para determinação do gap ótico. [51] . . . . .	32
2.11	Curva de $(\alpha h\nu)^2$ por energia . . . . .	32
2.12	Ilustração do diagrama representativo das transições do estado fundamental para o estado excitado, e o retorno deste estado excitado ao fundamental . . . . .	33
2.13	Ilustração do deslocamento stokes na diferença das bandas de emissão e absorção. . . . .	34
2.14	Ilustração da excitação e decaimento de energia na molécula [57]. . . . .	35
3.1	Estrutura química do polímero PSIF-DBT [63]. . . . .	37
3.2	Espectro de absorção do PSIF-DBT. . . . .	38
3.3	Ilustração da molécula de 1,2-Diclorobenzeno. . . . .	39
3.4	Ilustração da estrutura química do 0-MA. FONTE: <i>ChemSpider Search and share chemistry</i> . . . . .	39

3.5	Ilustração simplificada do caminho óptico do espectrômetro de UV-VIS [70].	41
3.6	Espectrofotômetro de absorção em UV-VIS Shimadzu UV-Vis NIR210. . . .	42
3.7	Espectrofotômetro de fotoluminescência. FONTE: Horiba, inc . . . . .	42
3.8	Ilustração do caminho óptico no interior do equipamnto. FONTE: Horiba, inc. . . . .	43
3.9	Esquema de operação da análise de AFM [71]. . . . .	43
3.10	Microscópio de Força Atômica. . . . .	44
4.1	Imagens da Câmara Climática (frente) . . . . .	46
4.2	Imagens da Câmara Climática (fundo) . . . . .	47
4.3	Microcontrolador Arduíno UNO . . . . .	48
4.4	Sensor de temperatura e umidade DHT22 . . . . .	48
4.5	Sensor de Luminosidade . . . . .	48
4.6	Curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente clorado em L/T/U.	50
4.7	Análise da redução da banda de absorção do filme de PSIF-DBT em sol- vente clorado em L/T/U. . . . .	51
4.8	Análise da variação do comprimento de onda da tangente das curvas de absorção. . . . .	52
4.9	Foto dos filmes de PSIF-DBT em 1,2-diclorobenzeno a) Não submetido às condições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em L/T/U. . . . .	52
4.10	Curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente clorado em T/U. .	53
4.11	Foto dos filmes de PSIF-DBT em 1,2-diclorobenzeno a) Não submetido às condições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em T/U. . . . .	53
4.12	Curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente verde em L/T/U. .	54
4.13	Representação das cadeias laterais do PSIF-DBT. . . . .	55
4.14	Análise da redução da banda de absorção do filme de PSIF-DBT em sol- vente verde EM L/T/U. . . . .	55
4.15	Foto dos filmes de PSIF-DBT em O-metilanisol a) Não submetido às con- dições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em temperatura e umidade . . . . .	56
4.16	Curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente verde em T/U. . .	56
4.17	Curvas de absorção do filme de nanopartícula de PSIF-DBT em L/T/U. .	57
4.18	Análise da redução da banda de absorção do filme de nanopartículas de PSIF-DBT em L/T/U. . . . .	57
4.19	Foto dos filmes de PSIF-DBT nanopartículas a) Não submetido às condi- ções da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em luz, temperatura e umidade . . . . .	58

4.20	Curvas de absorção do filme de nanopartículas de PSIF-DBT exposto às condições de temperatura e umidade. . . . .	58
4.21	Foto dos filmes de PSIF-DBT nanopartículas a) Não submetido às condições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em T/U. . . . .	59
4.22	Gráfico de comparação do pico de absorção de $570nm$ dos filmes analisados em L/T/U. . . . .	60
4.23	Curvas de emissão filme de PSIF-DBT em solvente clorado em L/T/U. . .	61
4.24	Análise da redução da banda de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução O-DCB em L/T/U. . . . .	61
4.25	Curvas de emissão filme de PSIF-DBT em solvente clorado em T/U. . . . .	62
4.26	Análise da redução da banda de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução O-DCB sob umidade e temperatura. . . . .	63
4.27	Comparação da redução do pico de emissão dos filmes expostos às condições da câmara e outro expostos apenas a temperatura. . . . .	63
4.28	Curvas de emissão do filme de PSIF-DBT em solvente verde L/T/U. . . .	64
4.29	Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução 0-MA em L/T/U. . . . .	65
4.30	Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução 0-MA T/U. . . . .	66
4.31	Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução 0-MA em T/U. . . . .	66
4.32	Comparação da redução do pico de emissão dos filmes expostos às condições da câmara e outro exposto apenas a temperatura. . . . .	67
4.33	Curvas de emissão do filme de nanopartículas de PSIF-DBT exposto em L/T/U. . . . .	67
4.34	Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de nanopartículas de PSIF-DBT em L/T/U. . . . .	68
4.35	Curvas de emissão do filme de nanopartículas de PSIF-DBT verde exposto às condições de temperatura e umidade. . . . .	69
4.36	Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de nanopartículas de PSIF-DBT em T/U. . . . .	69
4.37	Comparação da redução do pico de emissão dos filmes expostos às condições da câmara e outro exposto apenas à temperatura. . . . .	70
4.38	Comparação dos picos de fotoluminescência dos filmes expostos a degradação em luz, temperatura e umidade. . . . .	70
4.39	Comparação dos picos de fotoluminescência dos filmes expostos a degradação em temperatura e umidade. . . . .	71

4.40	Deslocamento stokes entre as bandas de absorção e emissão do filme depositado pela solução de PSIF-DBT em O-DCB em L/T/U. . . . .	72
4.41	Deslocamento stokes do filme de PSIF-DBT em O-DCB. . . . .	73
4.42	Deslocamento stokes do filme de PSIF-DBT em 0-MA. . . . .	73
4.43	Deslocamento stokes do filme de nanopartículas de PSIF-DBT. . . . .	74
4.44	Comparação do deslocamento stokes dos três filmes. . . . .	74
4.45	Morfologia dos filmes de PSIF-DBT em O-DCB a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em L/T/U. . . . .	75
4.46	Morfologia dos filmes de PSIF-DBT em O-DCB a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em T/U. . . . .	76
4.47	Morfologia dos filmes de PSIF-DBT em 0-MA a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em luz, temperatura e umidade. . . . .	76
4.48	Morfologia dos filmes de PSIF-DBT em 0-MA a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em apenas temperatura e umidade. . . . .	77
4.49	Morfologia dos filmes de nanopartículas de PSIF-DBT a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em luz, temperatura e umidade. . . . .	77
4.50	Morfologia dos filmes de nanopartículas de PSIF-DBT a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em apenas temperatura e umidade. . . . .	78
4.51	Morfologia dos filmes de nanopartículas de PSIF-DBT em escala menor a) antes de submetido à degradação e b) depois de submetido às condições de degradação. . . . .	78

## Lista de Tabelas

4.1	Configuração ISOS Standard proposta. . . . .	49
4.2	Configuração ISOS Standard Usado neste trabalho. . . . .	49
5.1	Variação dos picos das medidas óticas dos filmes. . . . .	80

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>20</b>
2.1	Polímeros Conjugados . . . . .	20
2.2	Copolímeros . . . . .	24
2.3	Aplicação dos polímeros em OPV's . . . . .	25
2.4	Degradação e tempo de vida de polímeros . . . . .	26
2.5	Solventes . . . . .	28
2.5.1	Solventes Clorados . . . . .	28
2.5.2	Solventes Verde ou Ecológicos . . . . .	28
2.6	Nanopartículas . . . . .	29
2.7	Interação onda-matéria . . . . .	30
2.7.1	Interação de Absorção Óptica . . . . .	30
2.7.2	Interação de Fotoluminescência . . . . .	33
2.8	Deslocamento Stokes . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Procedimentos Experimentais</b>	<b>36</b>
3.1	Materiais . . . . .	36
3.1.1	Poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] . . . . .	36
3.1.2	1,2-Diclorobenzeno . . . . .	38
3.1.3	O-metilanisol (O-MA) . . . . .	39
3.2	Preparação dos Filmes . . . . .	40
3.2.1	PSIF-DBT em O-DCB . . . . .	40
3.2.2	PSIF-DBT em O-MA . . . . .	40
3.2.3	PSIF-DBT em nanopartículas . . . . .	40
3.3	Medidas ópticas . . . . .	41
3.4	Espectroscopia de Absorção em UV-VIS . . . . .	41
3.5	Espectroscopia de Fotoluminescência . . . . .	42
3.6	Medidas Morfológicas . . . . .	43

<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>45</b>
4.1	Instrumentação para as medidas de degradação . . . . .	45
4.1.1	Estrutura Física . . . . .	45
4.1.2	Estrutura eletrônica . . . . .	47
4.2	Análise de absorção em UV-VIS . . . . .	49
4.2.1	Filmes de PSIF-DBT em solução de O-DCB . . . . .	50
4.2.2	Filmes de PSIF-DBT em solução de 0-MA . . . . .	53
4.2.3	Filmes de nanopartículas de PSIF-DBT. . . . .	56
4.3	Análise de fotoluminescência . . . . .	60
4.3.1	Filmes de PSIF-DBT em solução de O-DCB . . . . .	60
4.3.2	Filmes de PSIF-DBT em solução de 0-MA . . . . .	64
4.3.3	Filmes de PSIF-DBT em nanopartículas . . . . .	67
4.4	Análise do Deslocamento Stokes . . . . .	71
4.5	Análise de morfologia . . . . .	75
4.6	Considerações . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>80</b>
	<b>Referências</b>	<b>81</b>

# 1 Introdução

O consumo de energia elétrica cresce em proporções aceleradas nos últimos anos onde se convencionou a medida em *Mtoe* - (*Million Tonnes of Oil Equivalent*), ou no português Tep (Toneladas equivalentes 20 de petróleo). De 1990 à 2017 o consumo mundial de energia cresceu aproximadamente 30% [1], dado que pode ser visto na Figura 1.1, fato que se deve ao aumento da população mundial e a demanda energética para suprir as novas tecnologias. Visto que com o maior uso das tecnologias, maior é a necessidade de se gerar energia elétrica para suprir essa necessidade. A relação do consumo mundial de energia com os avanços da tecnologia pode ser observado no aumento considerável no consumo na região da ásia, que é a região na qual teve o maior avanço tecnológico no intervalo analisado.

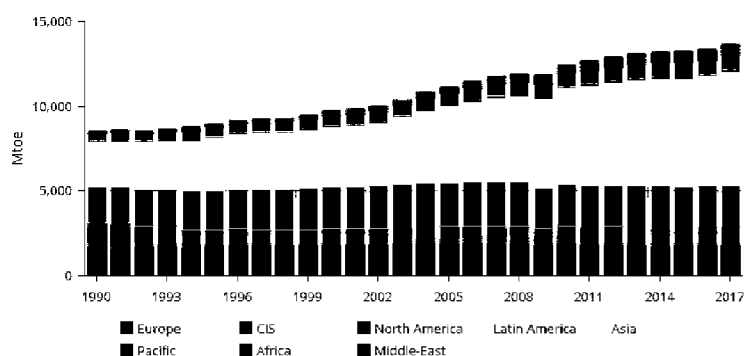


Figura 1.1: Gráfico do crescimento do consumo de energia [1]

Das fontes de geração de energia elétrica, cerca de 90% das fontes de energias mundiais são provenientes de métodos que causam impacto no meio ambiente com a emissão de gases ou dejetos poluentes [2]. Uma dessas matrizes energéticas, de grande importância é a Nuclear, que apesar de não emitir gases tóxicos, gera resíduos radioativos que são altamente prejudiciais ao meio ambiente.

No Brasil, uma das mais importantes matrizes energéticas é a hidrelétrica, que apesar de não emitir gases tóxicos em sua operação, os desastres ambientais ocorrem na construção das usinas. Pela necessidade de uma grande área dedicada em meio de florestas onde há a necessidade de desmatamento, e consequentemente alagamento de locais que há vegetação [3], e em alguns casos, povos nativos, como problemas decorridos na construção da usina hidrelétrica de Belo Monte, no Pará.



Assim, com o aumento da necessidade de se gerar energia elétrica, vem a necessidade de buscar novas fontes de energia, fontes que tenham menores custos de instalação, produção e que também sejam amigáveis ao meio ambiente, reduzindo ou até mesmo anulando os impactos ambientais.

Das fontes de energias renováveis como maremotriz, eólica, solar, entre outras, cada uma apresenta suas vantagens e desvantagens. A busca pelo aperfeiçoamento dessas fontes de energia se desenvolve com as novas tecnologias, e muito já foi conquistado. Uma das tecnologias mais pesquisadas atualmente são os fotovoltaicos.

Em 1877 William Grylls Adams desenvolveu o primeiro dispositivo de foto-produção com selênio depositado num substrato de ferro com um filme fino de ouro usado como contato frontal. Este dispositivo apresentava uma eficiência de 0,5%.

Charles Fritts duplicou a eficiência já adquirida, para cerca de 1% construindo dispositivos depositados igualmente em selênio, primeiro com um filme muito fino de ouro e depois um sanduiche de selênio entre duas camadas muito finas de ouro e outro metal na primeira célula de área grande. Embora tenha sido Russell Ohl quem inventou a primeira célula solar de silício, considera-se que a era moderna da energia solar teve início em 1954 quando Calvin Fuller, um químico dos Bell Laboratories em Murray Hill, New Jersey, nos Estados Unidos da América, desenvolveu o processo de dopagem do silício. As primeiras células fotovoltaicas assim produzidas tinham alguns problemas técnicos que foram superados pela química quando Fuller dopou silício primeiro com arsênio e depois com boro obtendo células que exibiam eficiências de cerca de 6% [4].

Fotocélulas de silício, ou fotocélula inorgânica, tornam-se uma opção altamente viável de serem aperfeiçoadas por que usa como combustível algo gratuito e eficiente, a energia proveniente da radiação do sol.

O funcionamento deste tipo de célula solar se dá por meio da interação entre duas camadas de silício dopadas, uma dopada com material que aumenta a eletronegatividade do silício (Silício tipo n), e outro que aumenta a sua "eletropositividade" (Silício tipo p).

Fotocélulas podem ser fáceis de instalar, não havendo necessidade de uma área dedicada para sua utilização, seu local de instalação pode ser em superfícies em desuso, como telhados de casas ou terraços de prédios. Apesar de seu tempo de vida ser limitado, a energia que lhe serve de combustível é renovável e suas implicações ao meio ambiente são consideravelmente menores.

Com todas essas vantagens, pode-se entender o motivo de uma busca cada vez maior para esse tipo de geração de energia elétrica.

Apesar dos fotovoltaicos de silício apresentarem uma gama de vantagens, é necessária uma grande energia para sua construção e tem um alto custo de mercado [5].

Tento em vista buscar o aperfeiçoamento do uso da energia solar, células fotovoltaicas constituídas com materiais orgânicos (Organic Photovoltaic - OPV) são de grande interesse como possível alternativa aos fotovoltaicos inorgânicos convencionais, pois apresen-

tam perspectiva de menor custo, ao contrário dos inorgânicos que são rígidos, apresentam flexibilidade [6] e apresentam outras vias de reduzir ainda mais os impactos ambientais, como a utilização de materiais que não agridem a natureza na ocasião de desgaste [7].

Com a evolução dos estudos de materiais, os fotovoltaicos orgânicos vieram não para substituir os inorgânicos, mas para propor novas aplicações, em ocasiões em que os inorgânicos não eram viáveis.

Além as vantagens dos fotovoltaicos inorgânicos, os OPV's apresentam também flexibilidade, podendo ser moldada a superfícies, baixo peso, o que não interfere na estrutura na qual será aplicada e a pretensão de um baixo custo de produção.

Exemplo de aplicações exclusivas de OPV's são os carregadores solares portáteis e retrates, Figura 1.2, e em carros elétricos, Figura 1.3.

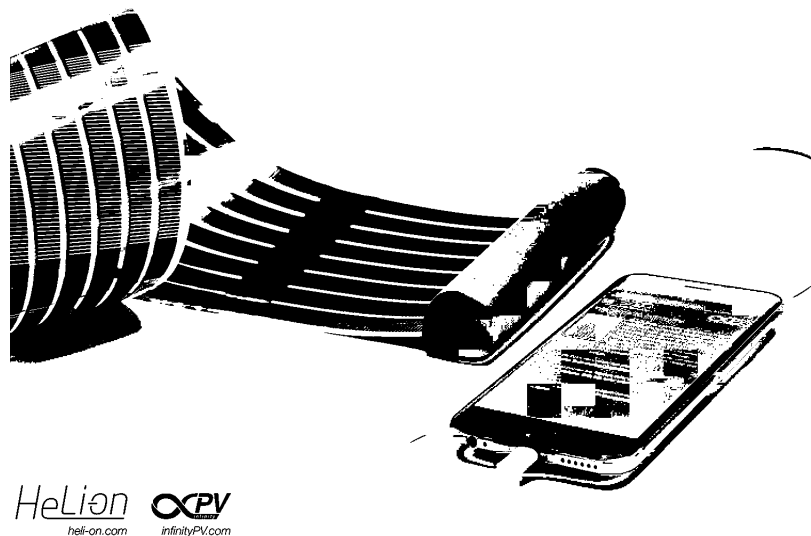


Figura 1.2: Carregador solar portátil. FONTE:PRINTED ELECTRONICS WORLD



Figura 1.3: Carro elétrico com energia elétrica gerada com o auxílio de OPVs. FONTE:SUNEW

O tempo de vida dos fotovoltaicos é um fator que dificulta sua aplicação, com os

devidos procedimentos de produção para a proteção dos dispositivos. Os inorgânicos tem de 25 a 30 anos de tempo de vida enquanto os orgânicos tem apenas de 5 a 6 anos [8], tendo em conta esse fato, o estudo de tempo de vida de OPV's tornou-se algo fundamental para seu aperfeiçoamento. As pesquisas ocorrem desde o estudo dos mecanismos de degradação [9], estudo de estabilidade dos filmes poliméricos para futuras aplicações [10] chegando ao estudo do aperfeiçoamento do encapsulamento dos dispositivos [11].

Em muitos laboratórios pelo mundo foram iniciadas pesquisas em tempo de vida de OPV's, onde filmes para camada ativa ou os dispositivos passam por testes em que são submetidos a condições que provocam a possível aceleração de sua degradação. Para facilitar a comparação entre os resultados desses testes, em um evento realizado anualmente, com o intuito de discutir sobre as pesquisas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, denominado *International Summit on OPV stability (ISOS)*, que ocorreu no ano de 2011, foi publicado um trabalho que remete a uma série de sugestões de testes de estabilidades de OPV's [12].

Este trabalho tem como intuito estudar as consequências da exposição do polímero PSIF-DBT à luz. O polímero é solubilizado em diferentes solventes. Com a intenção de investigar a relação dos solventes com a estabilidade dos filmes, usamos um solvente clorado, comumente utilizado, um solvente que é usado na indústria alimentícia, escolhido por não apresentar impacto ao meio ambiente e a própria água.

Para este trabalho, foi desenvolvido por mim, uma câmara de simulação climática onde os filmes foram submetidos.

Neste trabalho o estudo de degradação de polímeros se dá por análise da alteração das propriedades ópticas. Para essa investigação, usamos de um equipamento que simula ambientes que aceleram a degradação dos filmes. Espera-se neste trabalho, determinar a eficiência da câmara climática para a degradação dos filmes, descrever o comportamento da degradação dos filmes, e investigar qual dos filmes apresentou melhores resultados.

## 2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão abordados os fundamentos básicos sobre polímeros semicondutores, sua aplicação na construção dos dispositivos fotovoltaicos. Em seguida, serão abordados conceitos gerais sobre o funcionamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, os métodos e técnicas que são usados para sua caracterização. Por fim, serão discutidos fenômenos de degradação de filmes poliméricos e aplicações dos filmes em dispositivos e suas consequências sobre as funcionalidades dos dispositivos.

### 2.1 Polímeros Conjugados

Algumas moléculas, de baixa massa molecular, têm a propriedade de serem ligadas em cadeia e formar macromoléculas, que são chamadas de polímeros. A menor parte do polímero, que quando repetida gera esse polímero, é chamada de mero, como pode ser visto na Figura 2.1 [13].

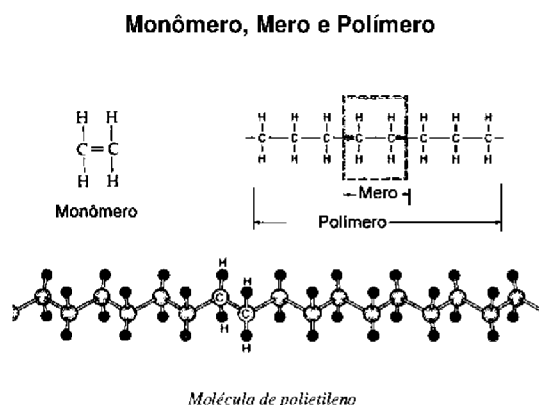


Figura 2.1: Ilustração de moléculas formando meros em polímeros.

Polímeros são materiais que estão sendo muito estudados atualmente pelas suas qualidades. Por serem materiais leves e flexíveis e de baixo custo apresentam grandes possibilidades. Nos últimos anos vem se estudando materiais poliméricos que carregam todas essas qualidades além de apresentarem características de condutividade e serem objeto de estudos em algumas aplicações específicas, estes são chamados Polímeros condutores [14], [15].

Polímeros vêm sendo usados em aplicações comerciais a alguns anos, para construir materiais como discos, garrafas e até componentes para aeronave. Mas apenas em 1977, o H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger, realizaram a dopagem do polímero poliacetileno com iodo, sendo assim atribuído a ele propriedade de condução elétrica e com isso, se inaugurou um novo ramo de pesquisas e aplicações. Após a descoberta de Shirakawa et. al, polímeros passaram a ser usados para aplicação em camadas ativas de diodos emissores de luz, sensores de luz, sensores de gás e dispositivos fotovoltaicos (OPV)[16].

Polímeros são compostos de cadeias formadas pela repetição de uma unidade fundamental (monômeros). Alguns polímeros tem a característica de alternância entre as ligações simples e duplas entre átomos de carbonos consecutivos ao longo das cadeias. Essa propriedade é chamada de conjugação. Esses polímeros são chamados de polímeros conjugados. Alguns exemplos de polímeros conjugados são mostrados na Figura 2.2.

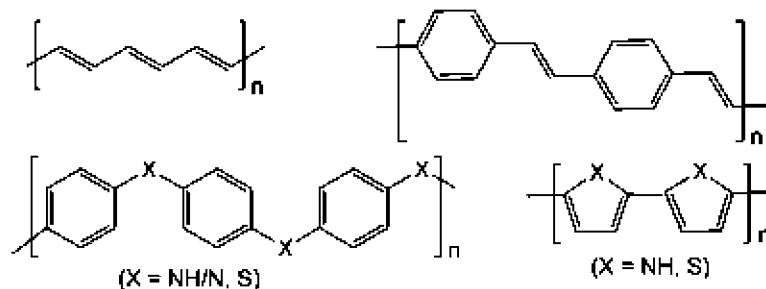


Figura 2.2: Exemplo de polímeros conjugados [17]

A base dos polímeros é o átomo de carbono. O átomo de carbono possui seis elétrons, que estão dispostos nos orbitais da seguinte maneira:  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  ( $1 p_y, 1 p_x$ ), dessa forma, o carbono poderia fazer até duas ligações, no entanto, os orbitais  $2s$  e  $2p$  se misturam, dando origem a orbitais híbridos, tendo então, o carbono, 3 tipos de hibridização,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ .

A hibridização do carbono mais comum no corpo dos polímeros, é a  $sp^2$ , onde é possível realizar 2 ligações simples e uma dupla. A principal característica de polímeros é a alternância entre ligações simples e duplas, o que é uma característica presente nos carbonos com hibridização  $sp^2$ . Nas ligações carbono-carbono, existem três orbitais híbridos  $sp^2$  localizados no mesmo plano e um orbital remanescente  $P_z$  perpendicular a esse plano. A sobreposição de dois orbitais  $P_z$ , gera uma ligação  $\pi$ .

Os orbitais  $\sigma$  são responsáveis por gerar ligações covalentes que mantêm os átomos de carbono conectados, enquanto as ligações  $\pi$ , quando ocorrem, contribuem para a atração dos núcleos. Quando ocorrem apenas ligações  $\sigma$ , são chamadas de ligações simples, quando ocorrem uma ou duas ligações  $\pi$ , são chamadas de duplas ou triplas, respectivamente. Uma ilustração representativa pode ser vista na figura Fig 2.3 [18].

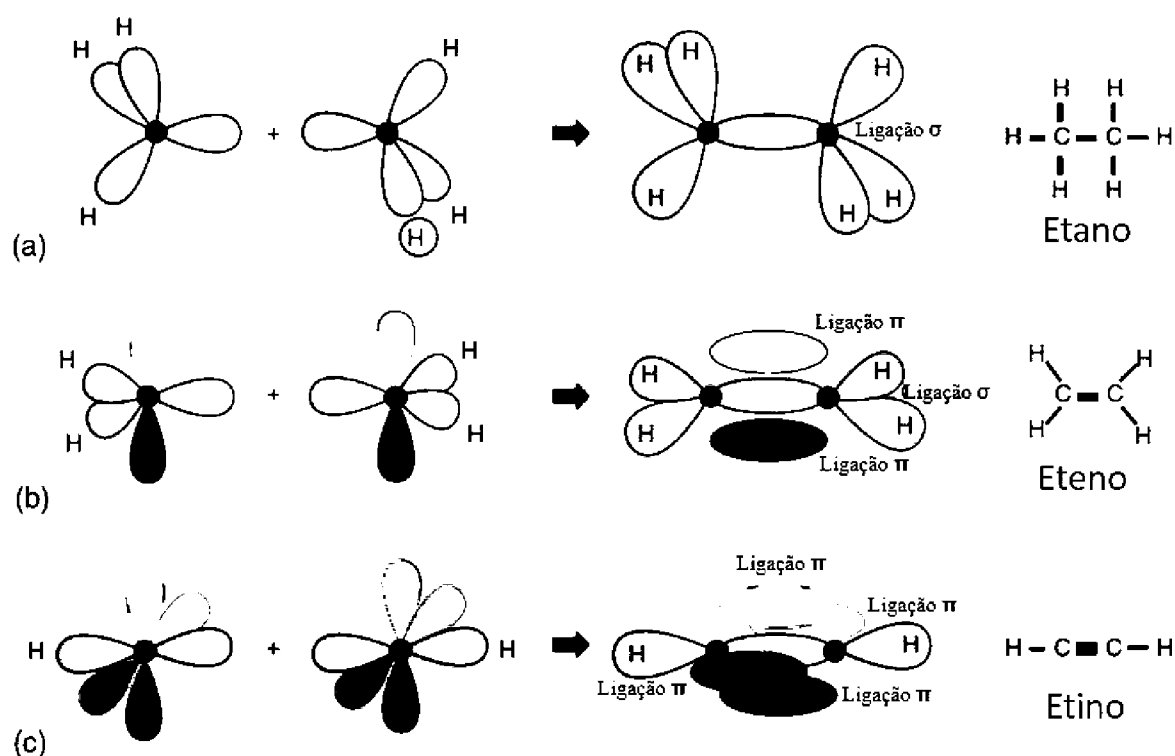


Figura 2.3: Moléculas a)etano, b)eteno e c)etino, representando as respectivas ligações do carbono: simples, duplas e triplas, com as suas hibridizações [19].

Os orbitais moleculares podem ser aproximados pela combinação linear dos orbitais atômicos. A combinação na qual essa aproximação existe, gera uma interferência construtiva das funções de onda dos orbitais atômicos, onde se tem um aumento na densidade de elétrons, e uma interferência destrutiva, onde é observada uma diminuição na densidade de elétrons.

O aumento na densidade de elétrons faz com que o orbital tenha caráter ligante, de maneira similar, a diminuição na densidade de elétrons faz com que o orbital em questão tenha caráter antiligante Figura 2.4.

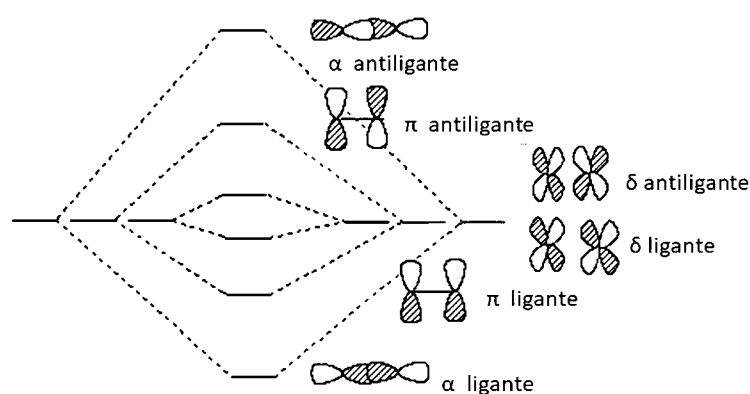


Figura 2.4: Representação da diferença de energia dos orbitais ligante e antiligante. [20]

A interação de orbitais  $\pi$ , entre várias ligações de carbono ao longo de uma cadeia, gera uma deslocalização do elétron e produz uma distribuição de estados eletrônicos como se fosse uma estrutura de banda.

Na distribuição eletrônica nas camadas, há um orbital mais alto ocupado (HOMO – “*highest occupied molecular orbital*”) que está relacionado ao estado  $\pi$  ligante, e um orbital mais baixo desocupado (LUMO – “*lowest unoccupied molecular orbital*”) que está relacionado ao orbital  $\pi^*$  antiligante.

A diferença de energia entre o limite superior do HOMO e o limite inferior do LUMO é chamada de energia *bandgap*. Nos polímeros conjugados, essa energia é encontrada nos valores entre 1,5 eV e 3,5 eV.

Os orbitais moleculares HOMO e LUMO são tratados como orbitais de fronteira e são, para os semicondutores orgânicos, análogos ao que as bandas de valência e condução são para semicondutores inorgânicos.

Na Figura 2.5 está ilustrado o que acontece na molécula de benzeno e sua representação molecular orbital.

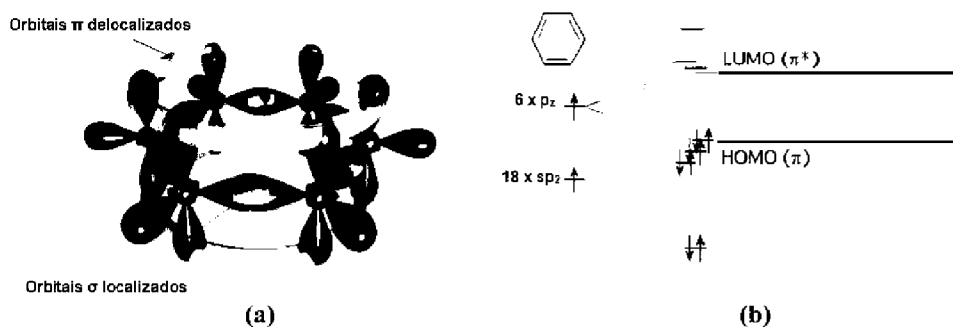


Figura 2.5: (a) Orbitais e ligações químicas na molécula de benzeno. (b) Desdobramento dos níveis de energia

A energia de *bandgap* para cadeia de polímeros conjugados está diretamente ligada ao comprimento da cadeia, eventuais defeitos estruturais e até mesmo a presença de impurezas no material [21]. Portanto, polímeros conjugados estão sujeitos a uma desordem energética. A densidade de estados desses sistemas é frequentemente aproximada por uma distribuição Gaussiana.

Quando há incidência de radiação em um polímero semiconductor, a absorção da energia do fóton pode promover um elétron para um nível mais energético. Em polímeros semicondutores essa promoção se dá do HOMO para o LUMO, onde há ausência do elétron e a interação do núcleo positivo é tratada como uma partícula carregada positivamente e é chamada de buraco. O elétron que subiu para o LUMO se conecta fortemente ao buraco por uma energia coulombiana. Isso se dá pelo fato de que sistemas orgânicos possuem baixa constante dielétrica ( $\epsilon_r = 2 - 4$ ).

Uma vez que a energia potencial experimentada pelo elétron e pelo buraco é inversamente proporcional à constante dielétrica [22], e pode ser observada na Eq 2.1, esse par

elétron-buraco é chamado de éxciton

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q^2}{r} \quad (2.1)$$

Onde  $q$  é a carga elementar,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio.

Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, os polímeros conjugados são usados como camada ativa, absorvem a luz, e o éxciton é gerado para o processo de foto corrente. O polímero mais estudado como material doador é o P3HT, na qual sua estrutura está ilustrada na Figura 2.6. O máximo de eficiência que já se foi obtida com esses dispositivos foi de 5% [23].

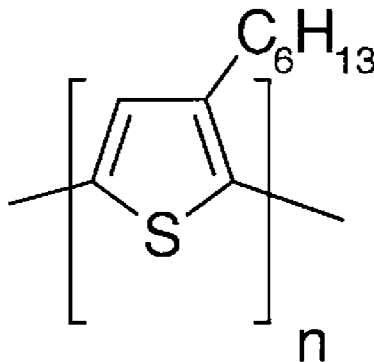


Figura 2.6: Ilustração da estrutura do polímero P3HT [24]

## 2.2 Copolímeros

Na classe dos polímeros conjugados destaca-se os copolímeros. Copolímeros são polímeros formados por dois ou mais monômeros diferentes. Copolímeros conjugados que usam da característica doador-aceitador (D-A) têm sido promissores em aplicações tecnológicas em eletrônica orgânica. Para melhorar da capacidade de absorção e a mobilidade de carga, tornam-se viáveis a utilização desses copolímeros em células solares orgânicas [25].

Várias combinações de grupos químicos podem ser feitas para o surgimento de um copolímero D-A. O tiofeno e o tiofeno fundido, Figura 2.7 a e b, tem um caráter doador de elétrons.



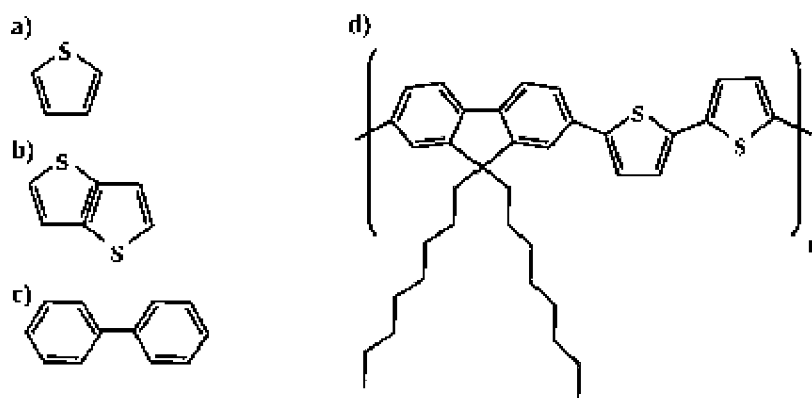


Figura 2.7: Ilustração da estrutura química do (a) tiofeno, (b) tiofeno fundido, (c) bifenilo e (d) F8T2.

Devido à versatilidade desses grupos químicos, eles desempenham um papel muito importante na construção de novos copolímeros.

Na classe dos copolímeros, os meros que possuem um heteroátomo pesado formando a ponte entre a cadeia conjugada e a cadeia lateral não conjugada, são mais comuns. Os copolímeros que possuem átomos de silício para fazer essa ponte, se mostram muito promissores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos como camada ativa devido a melhor organização e, consequentemente melhor empilhamento entre cadeias, comparados com copolímeros análogos, mas com ponte de carbono [26].

Neste trabalho, usaremos o PSIF-DBT, que é um copolímero que contém um átomo de silício ligando a cadeia conjugada à cadeia lateral, e em sua composição contém dois anéis de tiofeno ligados a uma molécula de benzotiadiazol.

## 2.3 Aplicação dos polímeros em OPV's

O estudo de polímeros é importante por sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, que são promissores devido a sua flexibilidade, baixo peso, baixo custo de processamento e aplicações inovadoras em dispositivos, que auxilia na redução do uso de outros tipos de energia.

OPV's são constituídos, em geral, por uma camada de filme fino de polímero (camada ativa) que atua como material doador de elétrons, ao seu lado um material que atua como aceitador de elétrons, ambos envolvidos por dois eletrodos, um que atua como ânodo e outro como cátodo com função trabalho assimétrica.

O óxido de índio estanho (ITO, do inglês Indium Tin Oxide) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês Fluorine Tin Oxide) são geralmente utilizados como ânodo, e são chamados coletores de buracos, sendo estes (semi)-transparentes, visto que a luz acessa o dispositivo pelo ânodo.

O cátodo não necessita apresentar transparência, e pode ser composto por alumínio, cálcio, ou por qualquer outro material que tenha como função, a coleta de elétrons [27],

[28].

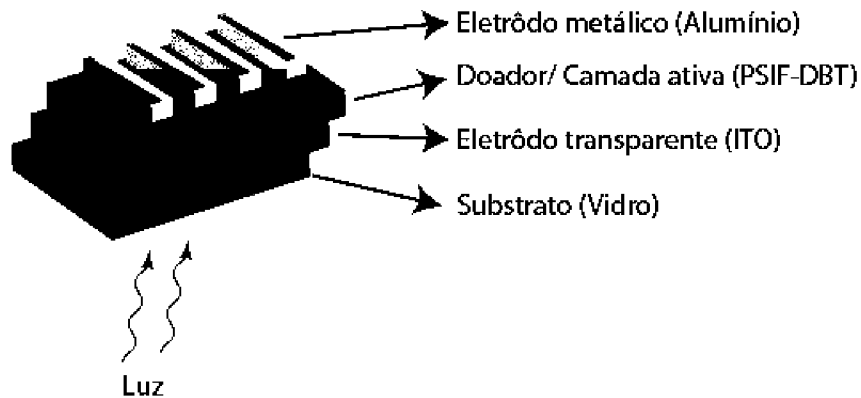


Figura 2.8: Ilustração de arquitetura de dispositivo em monocamada

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos funcionam basicamente devido a três processos:

- Absorção de luz e geração de estados excitados (éxcitons), que são pares elétron-buraco ligados por forças de Coulomb;
- Dissociação dos éxcitons para criar portadores de cargas livres;
- Transporte dos portadores de cargas aos eletrodos para coleta das cargas livres;

O estudo dos filmes tem como finalidade obter melhores OPV's. Os estudos das propriedades ópticas de degradação neste trabalho ajudam a determinar preparação para melhores filmes.

## 2.4 Degradação e tempo de vida de polímeros

Assim como a eficiência e a potência nominal, a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é uma característica que precisa ser aperfeiçoada. Das dificuldades de comercialização dos orgânicos fotovoltaicos, o seu curto tempo de vida é algo de maior impacto.

Com muito esforço, pesquisas são desenvolvidas para investigar as interações dos polímeros da camada ativa com o ambiente, seja umidade, temperatura ou a luz.

Pesquisas mostram resultados positivos na degradação por fatores extrínsecos, que se dão pelo contato com às condições do ambiente externo, tais como oxigênio, umidade e radiação térmica e que são acelerados em presença de radiação visível e ultravioleta [29].

Além da fotodegradação [30], a luz pode interferir no tempo de vida dos filmes por outros meios, como a emissão de calor pela fonte de luz e acelerando quimicamente a reação da contaminação do filme através da umidade e oxigênio presente no ar, como consequência, por exemplo, gerando modificação em sua morfologia [27].

Outro fator que implica na degradação são as variações de cadeias laterais da molécula, tal fato, indica que moléculas com cadeias laterais lineares têm maior estabilidade em comparação aos demais tipos de cadeias laterais. É sugerido que isso ocorre pois os radicais são os primeiros afetados no processo de degradação ajudando na conservação da cadeia principal do polímero [31].

Se o material usado como camada ativa é morfologicamente estável, a contribuição dominante para a degradação total é dada, muitas vezes, pela degradação extrínseca.

Apesar da camada ativa estar protegida, tanto pelo encapsulamento quanto pelas camadas circundantes, o vapor de água e o oxigênio ainda podem se difundir pelas camadas externas, entrando em contato com o polímero da camada ativa causando degradação [32].

Além da oxidação causada pela interação do oxigênio com a camada ativa, o oxigênio também interage com os eletrodos metálicos reduzindo a qualidade da coleta de cargas [33].

A busca por condições de melhor estabilidade de polímeros vai refletir diretamente em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de melhor desempenho e maior tempo de vida.

Em comparação com dispositivos fotovoltaicos estudados a mais tempo, a tecnologia dos fotovoltaicos orgânicos ainda necessita melhorar em alguns aspectos para que tenham um desempenho mais estático ao longo do tempo, outras tecnologias tem maior estabilidade e maior tempo de vida [34], [35].

Visto a importância que se tem do estudo de degradação, aplicado a filmes para uso de camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, um grande número de cientistas buscam estudá-lo com o objetivo de melhorar o funcionamento desses dispositivos.

Os estudos de degradação são realizados ao submeter os polímeros a condições de luz, temperatura e umidade que aceleram a degradação desse polímero.

Buscando facilitar a comparação de dados entre filmes produzidos em diferentes laboratórios, foi criado um grupo de diretrizes que propõem diferentes condições de testes, com uma gama de possibilidades, para que seja acessível [12]. As diretrizes que através de discussões e sessões de discussão foram alcançadas durante as três primeiras reuniões do ISOS: ISOS-1 em 2008 (Denver, EUA), ISOS-2 em 2009 (Amsterdã, Holanda) e ISOS-3 em 2010 (Roskilde, Dinamarca).

O objetivo é permitir precisão na comparação de dados de estabilidade e vida útil relatados para células solares orgânicas produzidas a partir de polímeros e pequenas moléculas.

Cada tabela recebe uma letra específica de acordo com sua aplicação: medidas no Escuro *Dark* - *D*, Ao ar livre *Outdoor* - *O*, teste de intemperismo laboratorial *laboratory weathering test* - *L*, ciclos térmicos *Thermal cycling* - *T* e ciclos umidade-termo-solar *Solar-thermal-humidity cycling* - *LT*.

Para não impedir que alguns laboratórios participem das comparações dos testes, três níveis de procedimentos são recomendados para cada um dos principais tipos de regimes

de testes: Básico (Nível 1), Intermediário (Nível 2) e avançado (Nível 3), com o último tendo um nível mais alto de sofisticação e precisão.

Neste trabalho essas diretrizes não foram seguidas totalmente à risca, pois foram feitas caracterizações de filmes para futuras aplicações, e não houve produção de dispositivos, como será mostrado ao longo deste, e a tabela usada dos artigo foi a Tabela Isos-L-2.

## 2.5 Solventes

Para a utilização dos solventes na camada ativa é preciso solubilizar ou suspender este em solução. Cada solvente utilizado modifica a morfologia da camada ativa de uma forma diferente, e a diferença na morfologia se reflete tanto na eficiência do dispositivo quanto na sua estabilidade. Os Solventes mais recorrentes na produção de células solares orgânicas são tóxicos, na intenção de se reduzir os impactos ambientais, solventes verdes ou ecológicos estão sendo estudados para aplicação na solubilização do polímero da camada ativa [36].

### 2.5.1 Solventes Clorados

Para a fabricação de filmes poliméricos, é necessário um tratamento para solubilizar o polímero e realizar a devida aplicação para o tipo específico de deposição [37].

No processo de fabricação de filmes poliméricos, é muito comum usar solventes halogenados pois formam melhores soluções com determinada agitação [38], [39]. Os solventes halogenados apesar de convenientes para a solubilização dos polímeros são altamente prejudiciais ao meio ambiente.

Para produções em grande escala, no que se refere às indústrias, o descarte inadequado dos rejeitos pode tornar, por longo período, uma fonte de contaminação dos lençóis freáticos [40]. São comuns em solubilizações de filmes o ortodichlorobenzene (O-DCB), o chlorobenzene (CB) e o chloroformio (CF) que têm em sua estrutura química, átomos da classe dos halogênios.

Para suprir as necessidades de manter a boa relação com o meio ambiente, têm sido estudados novos solventes ecologicamente amigáveis, que podem ter boa solubilidade e ainda serem aplicado às indústrias.

### 2.5.2 Solventes Verde ou Ecológicos

Devido à importância da deslocalização de elétrons, os semicondutores orgânicos contêm um alto conteúdo de subunidades aromáticas conjugadas contendo ligações  $\pi$  em suas estruturas químicas. O uso dos solventes halogenados vêm da melhor solubilidade dos materiais orgânicos nesses solventes, levando a uma boa mistura entre os materiais doadores e aceitadores de elétrons.

Os solventes ambientais, pelo contrário, são tipicamente de natureza não aromática e polar, apresentando então desafios na solubilização e à evolução estrutural da solução de semicondutores orgânicos. A implementação realista de tecnologias baseadas em semicondutores orgânicos depende, em parte, do desenvolvimento de rotas de fabricação de soluções que maximizam o uso de solventes verdes [36].

Solventes verdes são frequentemente utilizados na indústria alimentícia como um agente de sabor e fragrância [41].

Em comparação com os solventes halogenados tóxicos, os solventes orgânicos isentos de halogênio são solventes de processamento mais atraentes, uma vez que a sua acumulação ambiental pode ser significativamente amenizada, tornando-os mais compatíveis com a produção industrial sustentável e massiva de OPVs.

Os solventes verdes são líquidos que possuem baixa toxicidade e não devem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.

## 2.6 Nanopartículas

Alguns estudos apresentam a possibilidade de diluir os materiais orgânicos em água pela adição de grupos hidrofílicos à cadeia principal [42]. A solubilização de materiais em água é importante devido ao baixo custo deste solvente, e a sua característica de ser o mais ecologicamente correto. O que torna mais fácil sua utilização pois não necessita da produção de solventes verdes.

No entanto, muitos polímeros semicondutores não são solúveis em água [43]. Porém, a sintetização desses polímeros em nanopartículas (NP's), pela técnica de miniemulsão [44], [45] permite a suspensão desses polímeros em água, não sendo necessário o uso de qualquer outro solvente.

Realizada pela primeira vez por Landfester e coautores [46], muitos grupos aplicam a técnica para a fabricação de células solares [47]. A miniemulsão de polímeros conjugados ocorre pela utilização de dois líquidos imiscíveis, uma parte aquosa contendo água e surfactante e outra parte, denominada orgânica, contendo solução de polímero e solvente orgânico.

Estas NP's podem exibir propriedades óticas e elétricas únicas, diferentes tanto das amostras sólidas quanto de seus precursores moleculares. Em comparação com os sistemas dispersos de moléculas, espera-se que as NP's mostrem uma fotoestabilidade melhorada e melhorem a emissão em vários meios devido a influência do englobamento do surfactante [48].

## 2.7 Interação onda-matéria

### 2.7.1 Interação de Absorção Óptica

Para análise de degradação de polímeros, as técnicas de espectroscopia ótica são poderosas ferramentas para análise de mudanças do material.

A técnica de espectroscopia de absorção, na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), utiliza-se da radiação eletromagnética interagindo com a matéria para a obtenção das informações óticas quanto a estrutura do material e tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta.

No estudo das bandas de absorção, os pontos característicos de maior importância são sua posição e intensidade. O pico da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

A interação luz-matéria se dá pelo processo de absorção da radiação pela molécula analisada.

A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente  $I_0$  e a radiação transmitida  $I$ . A partir da interação do material, a luz pode ser absorvida ou transmitida (descartando casos de reflexão). A transmitância é definida pela Eq. 2.2.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.2)$$

e a absorbância pode ser relacionada com a transmitância pela Eq 2.3

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.3)$$

Outra forma de tratar a intensidade da luz é obtida através da lei de Beer-Lambert na Eq 2.4 que estabelece que a absorbância é diretamente proporcional ao produto do caminho da luz ( $b$ ), a concentração da amostra ( $c$ ) e a absortividade ( $\epsilon$ ) [49].

$$A = \log \frac{1}{T} = \epsilon cb = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.4)$$

Para determinar a energia do *bandgap* ou energia de banda proibida do material ( $E_g$ ), é usada a equação de tauc, Eq 2.5:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia dos fótons,  $A$  é uma constante,  $n$  representa o *gap* possíveis no material, as quais podem ser transições diretas com  $n = \frac{1}{2}$  ou transições indiretas, com  $n = 2$ , Fig 2.9.

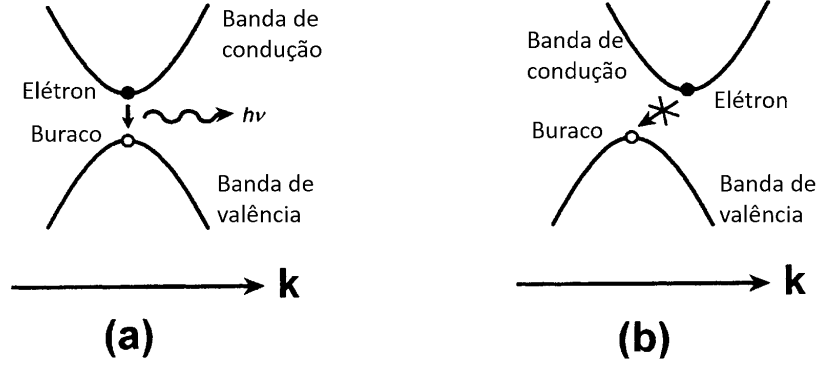


Figura 2.9: Representações de um processo de recombinação radiativa de elétrons livres e buracos com a) um gap de banda direto e b) com um gap de banda indireto [50].

Reescrevendo a equação acima na forma da Eq. 2.6, e escrevendo  $n = 2$ , para semicondutores orgânicos [50].:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} - \frac{\alpha^2}{A} \left( \frac{hc}{\lambda} \right)^2 \quad (2.6)$$

Com  $\lambda$  o comprimento de onda referente a uma reta tangente no ponto de inflexão da curva de absorção que cruza o eixo, Figura 2.10.

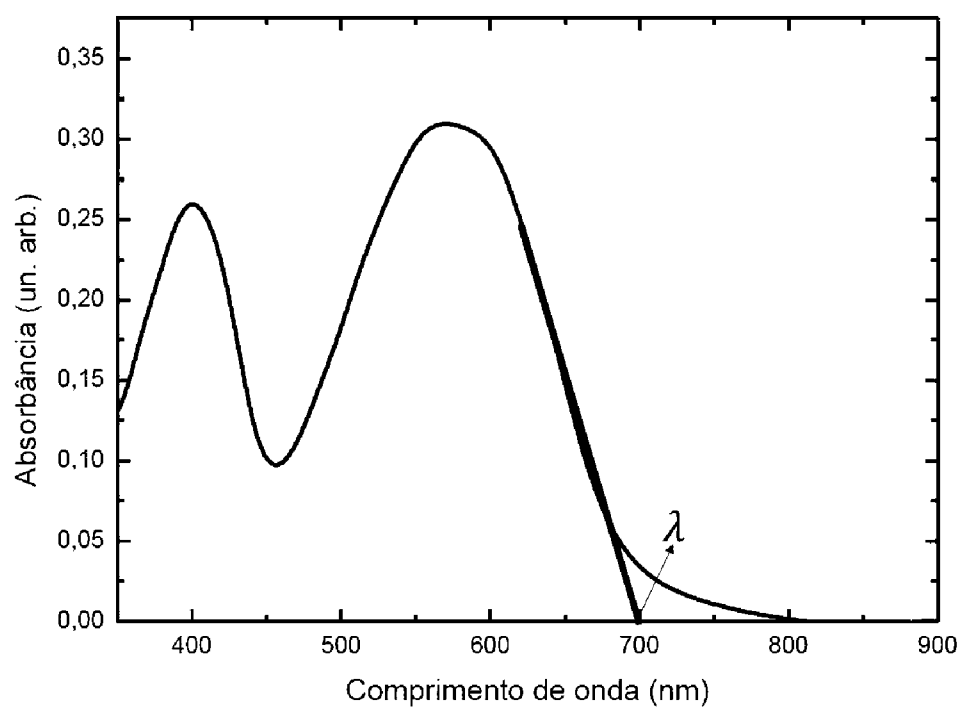


Figura 2.10: Espectro de absorção de um material e método para determinação do gap ótico. [51]

Outra forma de determinar o bandgap é transformando o gráfico de absorbância por comprimento de onda, para um gráfico no qual a absorbância é convertida em  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eV}^2\text{cm}^{-2}$ ) e o comprimento de onda é convertido em energia ( $h\nu$ ) (eV), Fig 2.11, onde uma tangente curva no ponto de inflexão e determina a energia de bandgap.

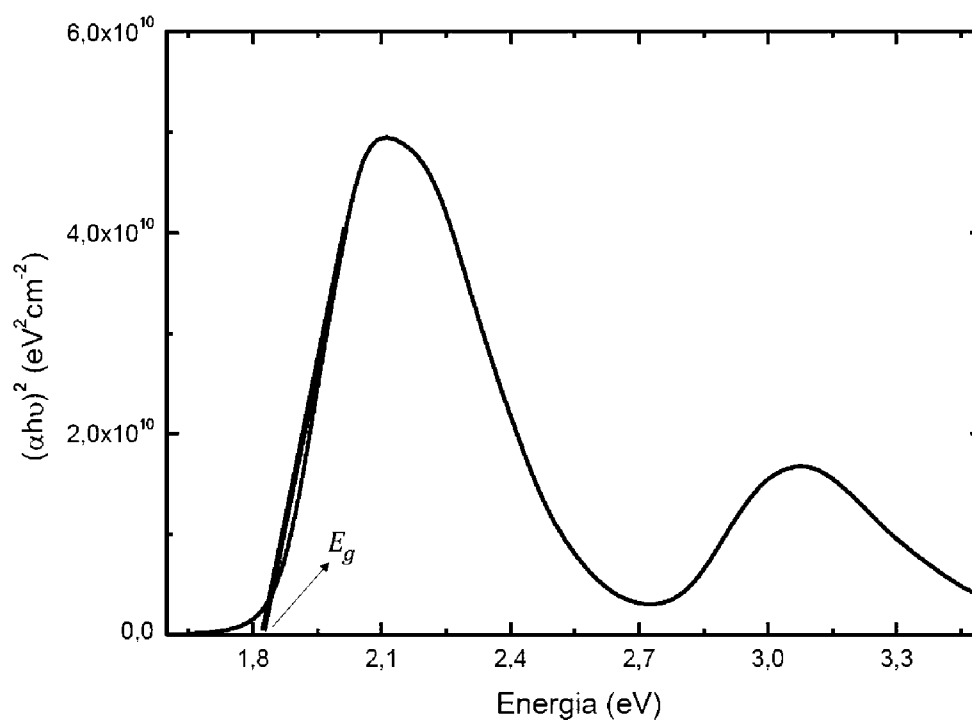


Figura 2.11: Curva de  $(\alpha h\nu)^2$  por energia



## 2.7.2 Interação de Fotoluminescência

A luminescência pode ser classificada como a emissão de luz por um corpo devido a algum estímulo externo, modificação química ou estrutural, excluindo a emissão de radiação de corpo negro.

A energia que cada molécula possui é distribuída em uma série de níveis discretos, e a absorção ocorre quando a luz incidente tem energia suficiente para ocasionar transições entre os diferentes níveis de energia. No fenômeno, a luz é incidida na amostra em um determinado comprimento de onda para realizar excitação, então a energia é emitida em comprimento de ondas maiores. Na Figura 2.12 é ilustrado um diagrama no qual são representadas as transições entre o estado fundamental para o estado excitado, e o retorno deste estado excitado ao fundamental.

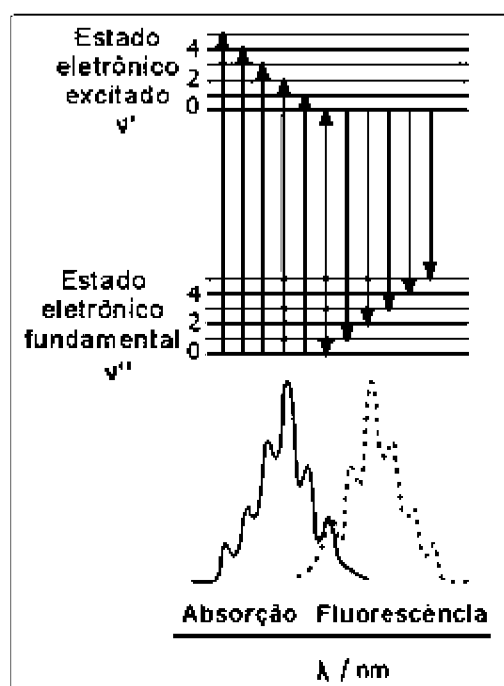


Figura 2.12: Ilustração do diagrama representativo das transições do estado fundamental para o estado excitado, e o retorno deste estado excitado ao fundamental

Os espectros de emissão são complementares ao espectro de absorção, e ambos são correspondentes a essas transições que podem ser observadas.

No processo de fotoluminescência a energia emitida é menor que a recebida por uma amostra devido ao excesso de energia do sistema excitado ser dissipado de outras formas, como através de fônons ópticos, acústicos ou através da formação de outros estados excitados, intermediários, de menor energia, como, por exemplo, criação de éxcitons.

Para a análise de materiais de perspectiva aplicação em fotovoltaicos orgânicos, a análise de fotoluminescência junto com a análise de absorção em UV-VIS fornece informações quanto a resposta óptica que permite analisar a eficiência dos filmes para aplicação em dispositivos e o estudo da degradação dos filmes analisando a mudança da intensidade

das bandas.

## 2.8 Deslocamento Stokes

No experimento de fotoluminescência, um semiconductor é excitado com uma fonte de luz que fornece fótons com uma energia maior que a energia do gap. Uma vez que os fótons são absorvidos, elétrons e buracos formam éxcitons e as excitações passam então por relaxamento de energia e momento para o mínimo intervalo de banda causando assim uma emissão [52].

O deslocamento de Stokes é a diferença (em comprimentos de onda ou unidades de frequência) entre posições da banda máxima dos espectros de absorção e emissão (fluorescência e Raman sendo dois exemplos) da mesma transição eletrônica, Figura 2.13 [53].

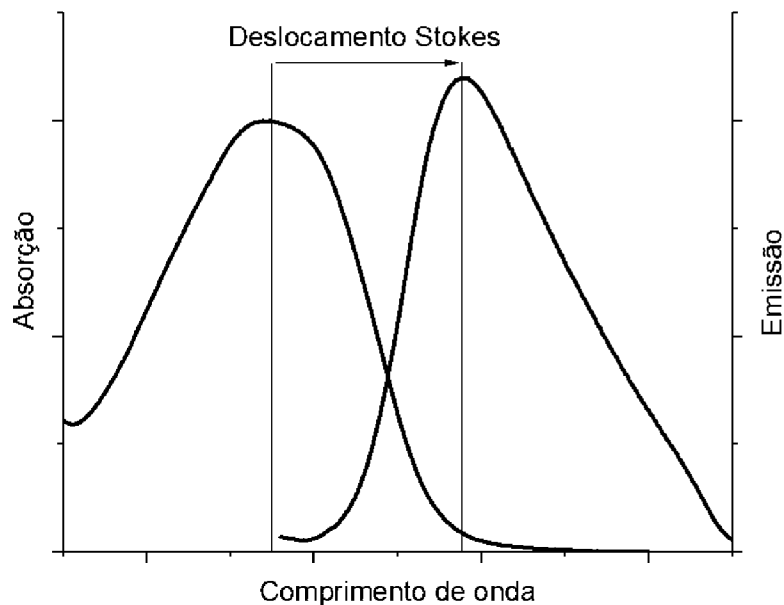


Figura 2.13: Ilustração do deslocamento stokes na diferença das bandas de emissão e absorção.

Ou seja, quando um sistema absorve um fóton, ele ganha energia e entra em um estado excitado. Uma maneira do sistema relaxar é emitir um fóton, perdendo assim sua energia. Quando o fóton emitido tem menos energia que o fóton absorvido, essa diferença de energia é o deslocamento Stokes [54].

Se um material tiver uma bandgap direta na faixa de luz visível, a luz que incide nele é absorvida, o que excita os elétrons para um estado de energia mais alto. Os elétrons permanecem no estado excitado por cerca de  $10^{-8}$  segundos. Este número varia em várias ordens de magnitude, dependendo da amostra, e é conhecido como o tempo de vida da fluorescência da amostra. Depois de perder uma pequena quantidade de energia através do relaxamento vibracional, a molécula retorna ao estado fundamental e a energia é emitida Figura 2.14 [55], [56].

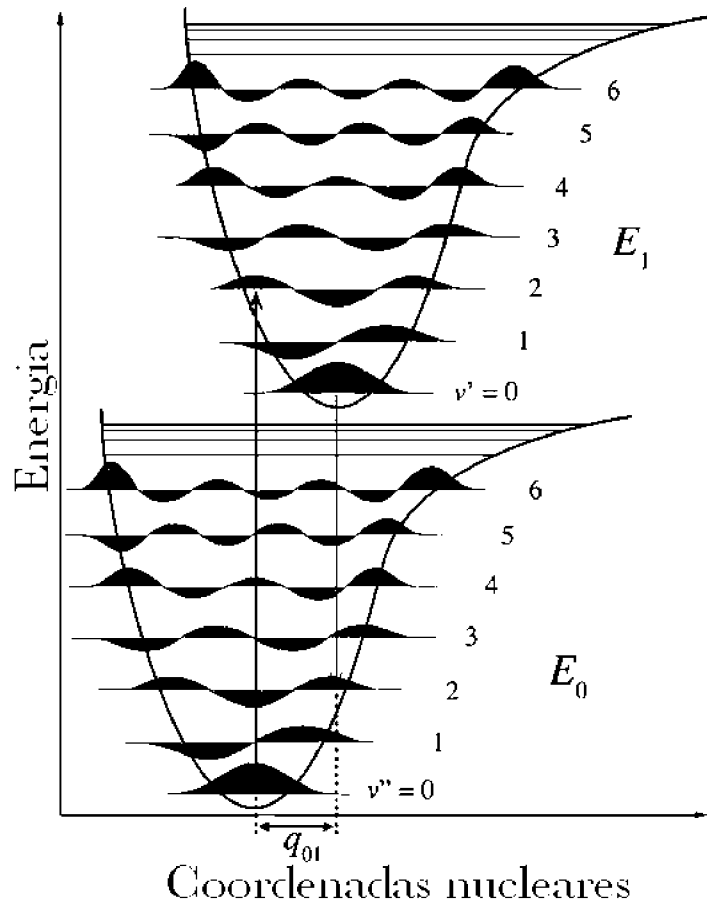


Figura 2.14: Ilustração da excitação e decaimento de energia na molécula [57].

Variações no deslocamento Stokes podem estar ligadas a muitos efeitos, como a diminuição da concentração de portadores de carga na molécula, a variação acoplamento elétron-buraco, a defeitos na interface de filmes, defeitos pontuais que podem causar desvio para o vermelho (ou para o azul) e ao aumento da eletrodoação do material estudado [58], [59], [60].

## 3 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão abordados os materiais utilizados para deposição dos filmes, equipamentos usados para realizar a degradação e as medidas óticas, morfológicas e espectroscópicas.

### 3.1 Materiais

Neste trabalho foram fabricados filmes finos em substrato de vidro para análise ótica e morfológica. O polímero usado para a fabricação dos filmes foi o Poli[2,7- (9,9-bis (2-etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSIF-DBT) (Sigma Aldrich <sup>®</sup>). O polímero é adquirido em pó, e precisa ser usado na forma líquida para deposição dos filmes. Foi usada o método de solubilização, uma no solvente 1,2-Diclorobenzeno(anidro 99%)(Sigma Aldrich <sup>®</sup>), outro em o-metilanisol (O-MA)[61]. O segundo método foi a produção de nanopartículas pela técnica de miniemulsão.

#### 3.1.1 Poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol]

O PSIF-DBT é um copolímero do tipo D-A, conforme está representado na sua estrutura química na Fig. 3.1, que contém como pode ser visto na imagem: **1** - 9,9-etilhexil-dibenzosilole), **2** - Tiofen-2-il, **3** - benzo, 2,1,3 tiadiazol. Essa ligação modifica as interações entre cadeias, levando a graus mais elevados de cristalinidade permitindo um melhor empilhamento entre cadeias melhorando o desempenho de filmes fotovoltaicos orgânicos[62].

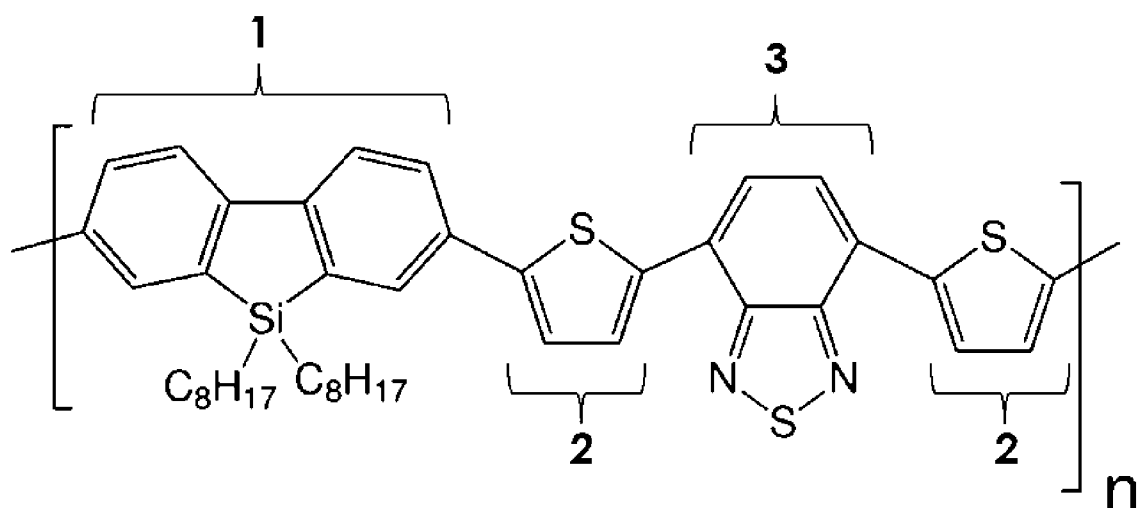


Figura 3.1: Estrutura química do polímero PSIF-DBT [63].

O PSIF-DBT possui boa estabilidade térmica e elevado grau de deslocalização de elétrons- $\pi$  levando a alta mobilidade FET (transistor de efeito de campo) dos portadores de carga em torno de  $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [64].

A Figura 3.2 mostra o espectro de absorção de um filme fino de PSIF-DBT submetidos aos diferentes tratamentos (tratamento térmico nas demais condições). O PSIF-DBT tem duas bandas características de absorção uma centrada em a 400 nm pode ser atribuída à transição  $\pi - \pi^*$ , rotulada de S1 e outra em 570 nm é associada à transferência de carga intramolecular entre a unidade doadora, o tiofeno, e a unidade aceitadora, o benzotriazol rotulada de S2 [65].

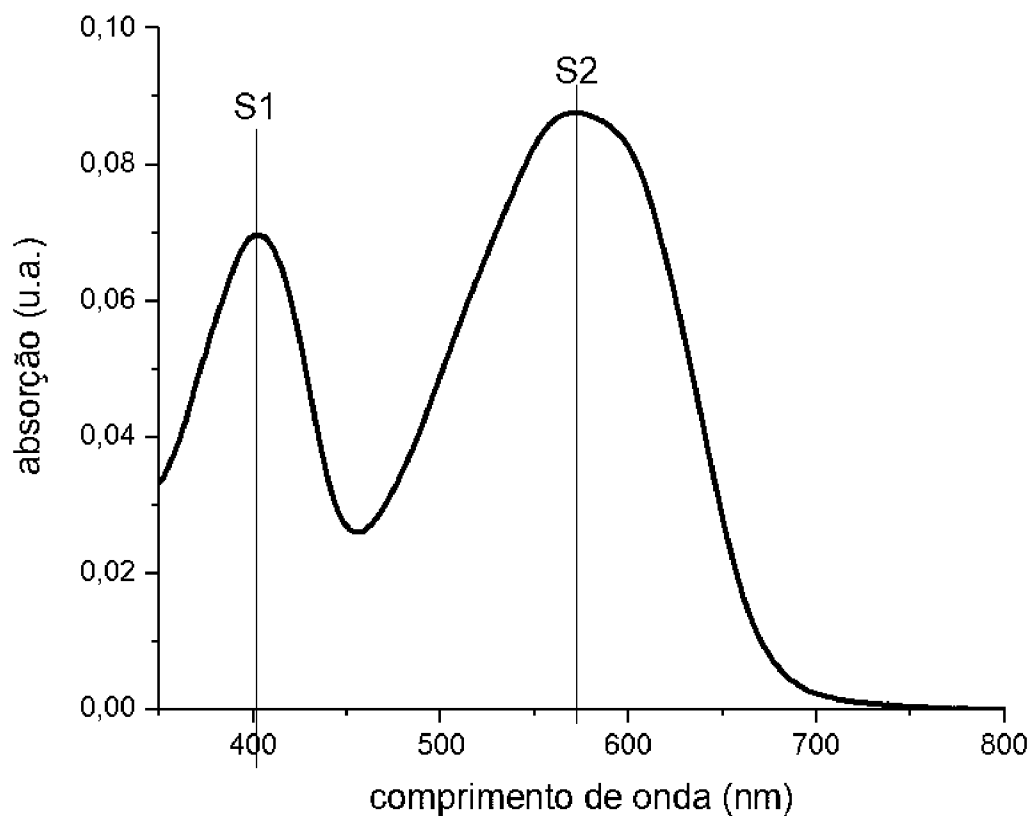


Figura 3.2: Espectro de absorção do PSIF-DBT.

### 3.1.2 1,2-Diclorobenzeno

O 1,2-Diclorobenzeno ou ortodiclorobenzano (O-DCB), é um solvente tóxico e um dos mais comuns na solubilização de polímeros para aplicações em fotovoltaicos orgânicos [66], [67]. Apresenta um ponto de ebulição em 180°C e torna-se viável para utilização nas técnicas de deposição. Neste trabalho o O-DCB será utilizado como solvente para solução de PSIF-DBT, que será depositado em substrato para a investigação de degradação de filmes em comparação com a utilização do 0-MA para o mesmo teste. Na Figura 3.3 pode ser visualizada uma ilustração da molécula de 1,2-Diclorobenzeno

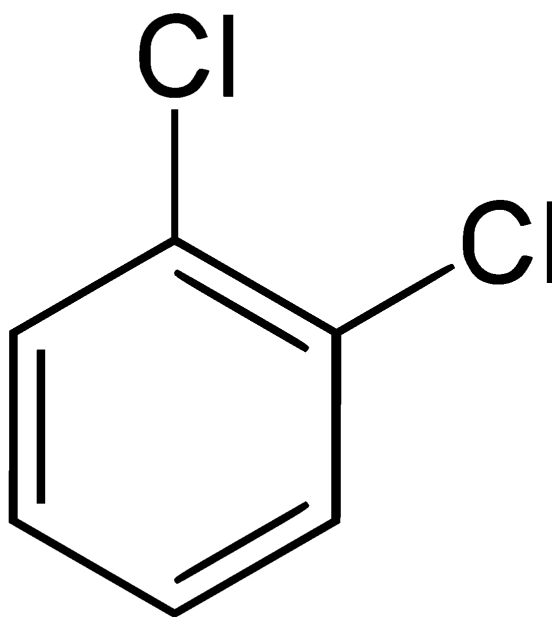


Figura 3.3: Ilustração da molécula de 1,2-Diclorobenzeno.

### 3.1.3 O-metilanisol (O-MA)

Os filmes utilizados para compor a camada ativa das células solares foram previamente processados por um solvente ambientalmente amigável. O o-metilanisol (O-MA) é um material frequentemente utilizado na indústria alimentícia como um agente de sabor e fragrância [41]. Apresentando um ponto de ebulição de 170 °C, o O-MA torna-se viável para utilização nas técnicas de deposição em escala laboratorial e em grande escala. Neste trabalho o O-MA será utilizado como solvente para solução de PSIF-DBT para a investigação de degradação de filmes. Pode-se ver uma ilustração da molécula de O-MA na Figura 3.4.

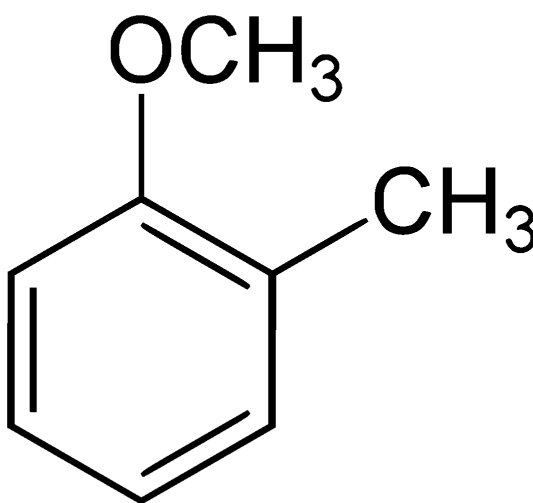


Figura 3.4: Ilustração da estrutura química do O-MA. FONTE: *ChemSpider Search and share chemistry*

## 3.2 Preparação dos Filmes

Foram depositados filmes com 3 diferentes sintetizações do PSIF-DBT, sendo elas: Diluído em solução de O-MA, diluído em solução de O-DCB e em nanopartículas.

### 3.2.1 PSIF-DBT em O-DCB

Uma solução de PSIF foi feita em atmosfera ambiente com uma concentração de  $5\text{mg/mL}$  e foi deixada em agitação magnética por 12h em uma temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ . A solução foi então depositada em substratos de vidro com uma área de aproximadamente  $1,5\text{cm}^2$  pela técnica de *spin coating* com uma velocidade de rotação de 1000 rpm por 80 segundos. Após a preparação do filmes, não houve nenhum tipo de tratamento térmico para secagem, tendo este secado então nas condições ambientes de temperatura e pressão do laboratório de aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}$  e 1 atm.

### 3.2.2 PSIF-DBT em O-MA

Para o solvente verde, foi usada a concentração de  $5\text{mg/mL}$  com uma agitação magnética de 6 horas em uma temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ . Os filmes com o O-MA, foram submetidos as mesmas condições de agitação do solvente O-DCB, no entanto, a solubilização teve menor eficiência. Após a preparação do filmes, não houve nenhum tipo de tratamento térmico para secagem, tendo este secado então nas condições ambientes de temperatura e pressão do laboratório de aproximadamente  $24^{\circ}\text{C}$  e 1 atm.

### 3.2.3 PSIF-DBT em nanopartículas

O PSIF-DBT não é solúvel em água, então, na busca por um solvente que não seja agressivo ao meio ambiente, a água seria descartada. No entanto, a síntese de nanopartículas deste, permite que seja diluída então neste solvente.

Para que a síntese seja realizada, é dissolvido o polímero em um 1 ml de clorofórmio. Em um outro recipiente, é feita a mistura de 4 ml água e uma quantidade de surfactante (Dodecil sulfato de sódio - SDS) que é retirada da proporção com o PSIF-DBT (em uma proporção com o PSIF-DBT de 3 mg de PSIF-DBT para 1,5 mg de SDS). A primeira solução, de PSIF-DBT com o solvente orgânico é misturada com a segunda, de água com surfactante e é levada para agitação magnética por um período de 15 minutos.

O surfactante atua como um envolvente para o polímero, sendo assim, a mistura que foi levada a agitação magnética tem a função de gerar as primeiras partículas de PSIF-DBT, em esferas maiores. Após a agitação magnética, com as esferas de PSIF-DBT já formadas, a mistura é levada a um aparelho de ultrassom de ponta (Marca Cole Parmer Modelo cp 5050,  $20\text{KHz}$  e  $50\text{W}$ , localizado no laboratório de química do grupo GQM) e



no processo de ultrasonificação estas esferas maiores são então quebradas gerando esferas menores, as nanopartículas [68].

A solução obtida até então é levada a um prato quente para que o solvente orgânico usado inicialmente seja evaporado. Como o processo final para a produção, é necessário retirar o excesso de surfactante da solução o que é realizado pelo processo de diálise.

A solução é colocada em uma centrífuga por 15 minutos com um filtro que retém as nanopartículas através de uma membrana de diálise e permite a decantação do surfactante, retendo as nanopartículas na membrana. O surfactante é retirado do fundo do tubo e é acrescentado água destilada para manter a massa inicial para a manutenção da centrífuga, esse processo é repetido por 3 vezes para garantir a maior retirada possível de surfactante.

Essa técnica gera nanopartículas com diâmetros entre 30 *nm*, e 70 *nm*, e podem ser vista por TEM e MEV [69].

### 3.3 Medidas ópticas

### 3.4 Espectroscopia de Absorção em UV-VIS

Nas medidas de espectroscopia de UV-VIS um feixe de radiação incidente é direcionado para a amostra, uma parte do feixe é absorvida pela amostra e outra emitida até chegar ao detector. No software do equipamento, é feita a diferença matemática entre a intensidade do feixe emitido e o feixe recebido. Um esquema simplificado do caminho óptico do equipamento pode ser visto na Figura 3.5.

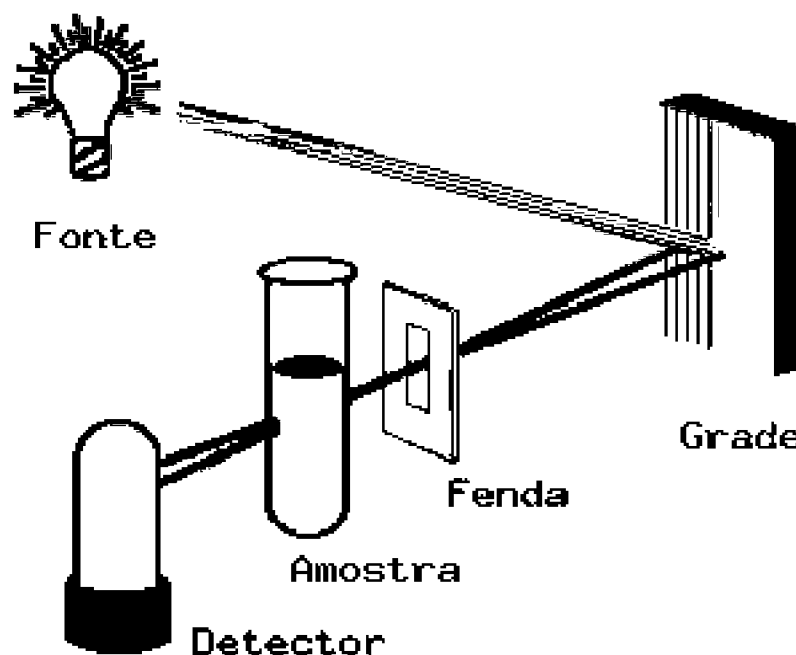


Figura 3.5: Ilustração simplificada do caminho óptico do espectrômetro de UV-VIS [70].

Para realizar as medidas de Absorção foi utilizado um espectrofotômetro modelo Shi-

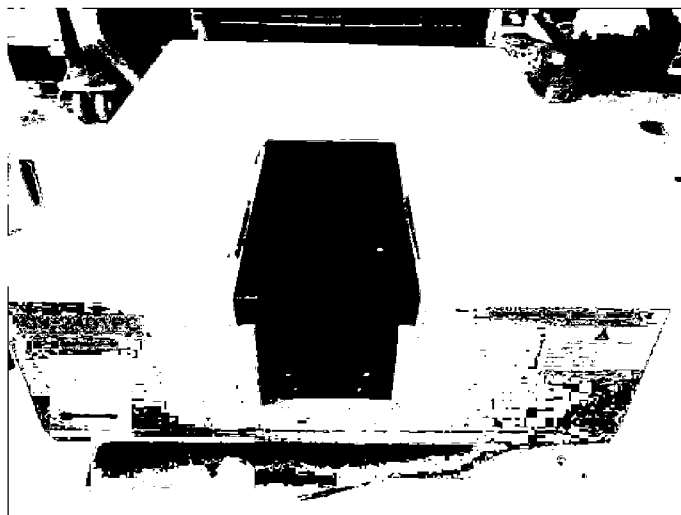


Figura 3.6: Espectrofotômetro de absorção em UV-VIS Shimadzu UV-Vis NIR210.

madzu UV-Vis NIR2401, Figura 3.6, cujo intervalo de trabalho é de 200 nm à 900 nm, do laboratório de química de materiais (GQM), localizado no departamento de Química da UFPR.

### 3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Para realizar as medidas de fotoluminescência foi utilizado o equipamento Fluorog® - 3 spectrofluorometer, Figura 3.7, localizado no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) do Departamento de Física da UFPR.

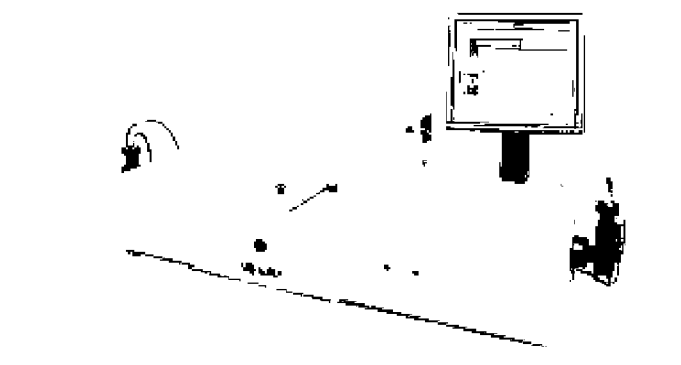


Figura 3.7: Espectrofotômetro de fotoluminescência. FONTE: Horiba, inc

O equipamento tem como princípio de funcionamento a incidência da radiação na amostra causando uma excitação em determinado comprimento de onda. Nas medidas de emissão, o detector recebe a radiação emitida no intervalo de comprimentos de onda maiores ao comprimento de excitação. Uma ilustração do caminho óptico pode ser visualizado na Figura 3.8

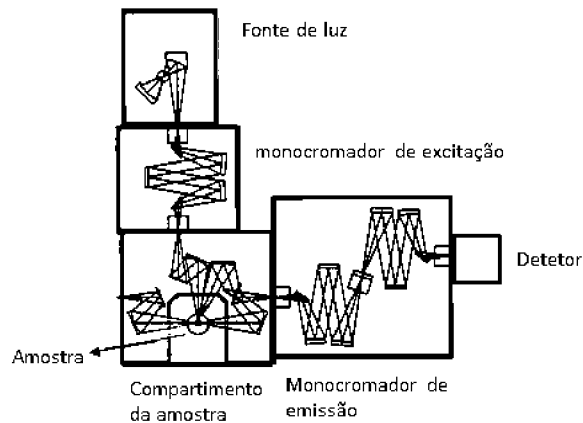


Figura 3.8: Ilustração do caminho óptico no interior do equipamento. FONTE: Horiba, inc.

### 3.6 Medidas Morfológicas

A microscopia de força atômica (AFM) pertence ao grupo dos microscópios de varredura por sonda (SPM). As imagens de AFM se dão pela análise que consiste na varredura da superfície de uma amostra com uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica, além de mapear certas propriedades mecânicas e físico-químicas dos materiais que a compõe.

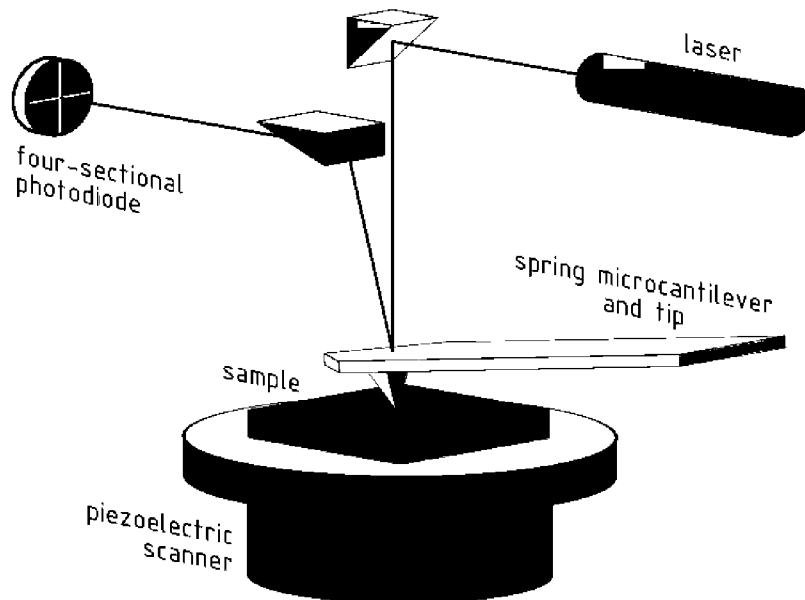


Figura 3.9: Esquema de operação da análise de AFM [71].

Para realizar as medidas de morfologia utilizamos um microscópio de força atômica (AFM) Shimadzu, Figura 3.10, modelo *SPM – 97000* do Grupo de Química de Materiais (GQM).



Figura 3.10: Microscópio de Força Atômica.

## 4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações ópticas, morfológicas e eletrônicas dos filmes de polímeros. Será apresentado também o equipamento desenvolvido em laboratório para a instrumentação das medidas. Nas caracterizações óptica são mostrados os espectros de absorção e de fotoluminescência dos filmes de PSIF-DBT em intervalos distintos de tempo na degradação. As caracterizações morfológicas foram analisadas através de imagens por Microscopia de Força Atômica (AFM) dos filmes.

### 4.1 Instrumentação para as medidas de degradação

Para realizar as medidas de degradação foi desenvolvido, por mim, um equipamento para realizar as funções de uma câmara climática, no qual é possível configurar condições específicas de temperatura, umidade e irradiância.

Para produzir o equipamento, trabalhos foram consultados para entender quais condições buscar. Em seu desenvolvimento foi necessário buscar materiais que fossem capazes de manter a umidade, e simultaneamente manter a temperatura necessária no interior da câmara. Para manter as condições requeridas, o equipamento foi construído em camadas e mostrados na seção seguinte.

#### 4.1.1 Estrutura Física

Na construção da câmara foi necessário construir um aparato que pudesse manter uma temperatura interna e que tivesse a menor troca de calor com o meio externo. Além da temperatura, o material necessitava conter a umidade no interior da câmara, de modo que a umidade desejada pudesse ser mantida ao longo de um determinado tempo de degradação. Para manter a temperatura foi cogitado a utilização de lã de vidro e de folhas de poliestireno (isopor convencional).

A lã de vidro apresenta bom isolamento térmico, no entanto é comum esse material liberar resíduos de vidro em sua utilização, esses resíduos poderiam causar contaminação nos filmes que ocasionalmente seriam submetidos as condições do interior da câmara, devido a isto, foi escolhido como isolante térmico o isopor, que apesar de um menor isolamento térmico apresentou menor risco de contaminação aos materiais que seriam

colocados no interior da câmara para experimentação.

Como a caixa precisaria ser aberta durante do experimento o encaixe do isopor apenas poderia não manter a umidade como desejado, devido a isso, como uma camada mais interna foi colocado uma caixa de metal que apresentava um bom encaixe de ambas suas duas partes. Nas bordas das caixas de metal foram forradas com borracha para garantir a manutenção da umidade.

Como um método de realizar a troca controlada de umidade para que fosse possível determinar uma umidade desejada, um pequeno furo cilíndrico, de aproximadamente 0.5 cm de raio foi feito na lateral da caixa, e como uma tampa removível foi utilizado um isopor. A partir desse furo, uma bomba de vácuo é utilizada para tirar o excesso de umidade até a umidade desejada, após isso o furo é tampado e a umidade é mantida até o fim do experimento.

Para manter a rigidez da estrutura, como camada mais externa foram utilizadas folhas de MDF parafusadas, o que gerou uma caixa rígida com dimensões internas de 23 cm  $\times$  23 cm  $\times$  11.5 cm.

Em uma das faces da câmara foi feito um furo de raio igual à 6 cm por todas as camadas que serviu de entrada da luz.

Figura 4.1: Imagens da Câmara Climática (frente)

Figura 4.2: Imagens da Câmara Climática (fundo)

Na câmara há uma lâmpada de LED frio de 50 W de potência acoplada a um dissipador de calor. Esse LED tem emissão no espectro do infravermelho ao visível.

#### 4.1.2 Estrutura eletrônica

Para manter configurações específicas de temperatura, umidade e irradiância, o primeiro passo foi montar um sistema de monitoramento.

Foi usado uma placa microcontroladora Arduino UNO, Figura 4.3. Com o intuito de conhecer a temperatura, a umidade e a iluminância, sensores foram buscados. Um sensor, que trabalha com o arduíno, DHT 22, Figura 4.4, que monitora a umidade, com uma faixa de 0 à 100%, com uma precisão de 2 à 5% e a temperatura, com uma faixa de 0 à 100 °C com uma precisão de aproximadamente de 2 °C. Para monitorar a iluminância, o sensor BH 1750, na Figura 4.5, com uma faixa de 1 à 65 535 lx e uma resolução de 1 lx.

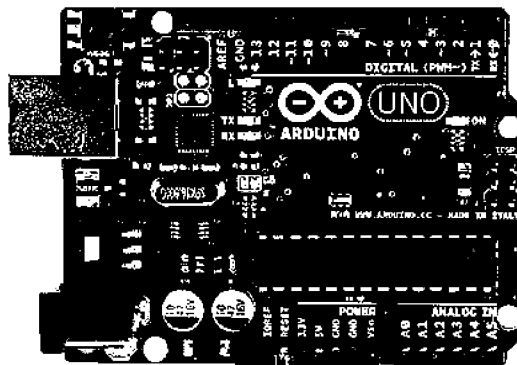


Figura 4.3: Microcontrolador Arduino UNO

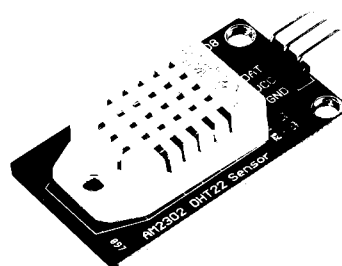


Figura 4.4: Sensor de temperatura e umidade DHT22

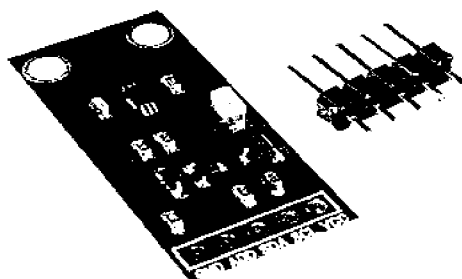


Figura 4.5: Sensor de Luminosidade

Com uma programação específica no arduino também foi implementado uma lâmpada recoberta com papel alumínio para que promovesse o aquecimento sem que emitisse



radiação visível para amostra, porém, ao encontrar as configurações específicas para a degradação, a lâmpada para promover o aquecimento não foi necessária pois a temperatura de trabalho do LED usado para emissão luminosa foi suficiente para promover o aquecimento necessário.

A configuração em que os filmes foram submetidos para a degradação foi retirada da tabela 4.1[12], no entanto, a tabela foi produzida com o intuito de realizar testes de estabilidades em dispositivos, como neste trabalho trabalharemos apenas com filmes, a tabela foi alterada e pode ser vista a Tabela 4.2 atualizada com a configuração usada neste trabalho.

Tabela 4.1: Configuração ISOS Standard proposta.

	<b>Luz</b>	<b>Temp.</b>	<b>Umid. Relativa.</b>	<b>Ambiente.</b>	<b>Fonte de luz</b>	<b>Carga</b>
<b>L-2</b>	Simulada	65/86(°C)	Ambiente	Luz e Temperatura.	Simu. Solar	MPP Or OC

Tabela 4.2: Configuração ISOS Standard Usado neste trabalho.

	<b>Luz</b>	<b>Temp.</b>	<b>Umid. Relativa.</b>	<b>Ambiente.</b>	<b>Fonte de luz</b>	<b>Carga</b>
<b>L-2</b>	IV-VIS	65(°C)	$\leq 20\%$	Luz e Temperatura.	L.E.D.	-

A adaptação da tabela é necessária por que os dispositivos, ao contrário dos filmes, têm um encapsulamento que os protegem de grande parte da umidade e oxidação, e o material usado no encapsulamento ainda é responsável por absorver um determinado intervalo de radiação ultra-violeta, que é a grande causadora da fotodegradação nos dispositivos e filme.

## 4.2 Análise de absorção em UV-VIS

As medidas de absorção foram o primeiro foco do estudo, pois pela variação na absorção do material é possível observar a sua degradação [72].

No estudo da absorção do PSIF-DBT, o pico em 400 nm pode ser atribuída à transição  $\pi \Rightarrow \pi^*$  enquanto a banda de 570 nm tem característica de uma transferência de carga intramolecular (ICT – do inglês “*Internal Charge Transfer*”) entre a unidade doadora, o tiofeno, e a unidade aceitadora, o benzotiadiazol [73].

Cada polímero responde de forma diferente à exposição às condições da câmara climática, sendo assim, testes foram realizados, e o melhor intervalo para observar a variação do pico de absorção. Para ambos os materiais, o intervalo de 3 horas de absorção por medida foi o mais indicado, sendo assim, foram realizadas medidas ópticas, após isso, o material permanecia na câmara por 3 horas e novamente eram realizadas medidas óticas.

O filme de PSIF-DBT solubilizado em O-DCB foi o que apresentou maior variação no seu espectro de absorção, apresentando a extinção do pico referente ao comprimento de onda de  $570\text{ nm}$ , para melhor comparar as medidas, todos os filmes então tiveram degradação de 15 horas.

Sabe-se que a luz causa degradação em polímeros assim como a temperatura e a umidade [29]. Para investigar a influência da temperatura e umidade na degradação, os filmes foram submetidos as mesmas condições ambientes da câmara climática, entretanto, sem a presença da fonte de luz, portanto, a radiação visível não contribuiu para a degradação destes. Para nomear, os filmes submetidos as condições luz, temperatura e umidade são denominados -L/T/U. Já os filmes submetidos apenas as condições de temperatura e umidade são denominados - T/U.

#### 4.2.1 Filmes de PSIF-DBT em solução de O-DCB

Na Figura 4.6 podem ser observadas as curvas de absorção do PSIF-DBT em solvente clorado exposto às condições em L/T/U.

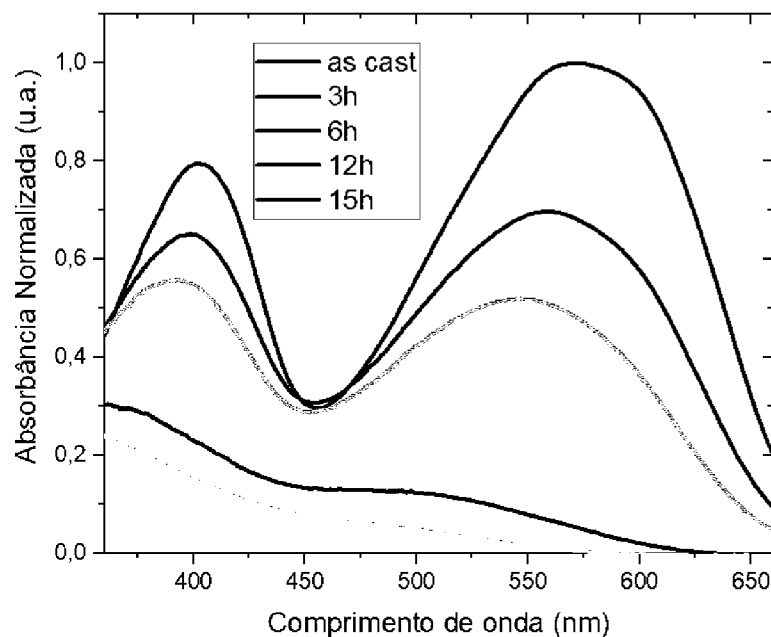


Figura 4.6: Curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente clorado em L/T/U.

Como referência, o pico analisado em todos os filmes será o da transferência de carga interna, em  $570\text{ nm}$ , pois apresenta maior variação que a do pico referente à transição eletrônica em  $400\text{ nm}$ .

Como pode ser visto no primeiro gráfico dos filmes de PSIF, a característica mais acentuada é a variação da intensidade do pico referente à transferência de carga interna em  $570\text{ nm}$ , mas também é possível observar um deslocamento do pico para menores comprimentos de onda.

Na interação da luz com o material modificações acontecem na sua estrutura, pode-se relacionar esta mudança à quebra das conjugações do polímero. [72].

Como o pico está relacionado com uma transferência de carga interna dos anéis de Tiofeno para o benzotidiazol, entende-se também que pode haver quebra nas ligações do tiofeno, diminuindo assim sua propriedade doadora.

Na Figura 4.7 nota-se o deslocamento vertical do pico de 570 nm, referente ao gráfico acima.

Em 15 horas de exposição, o material teve uma redução de 94,9% no pico de absorção.

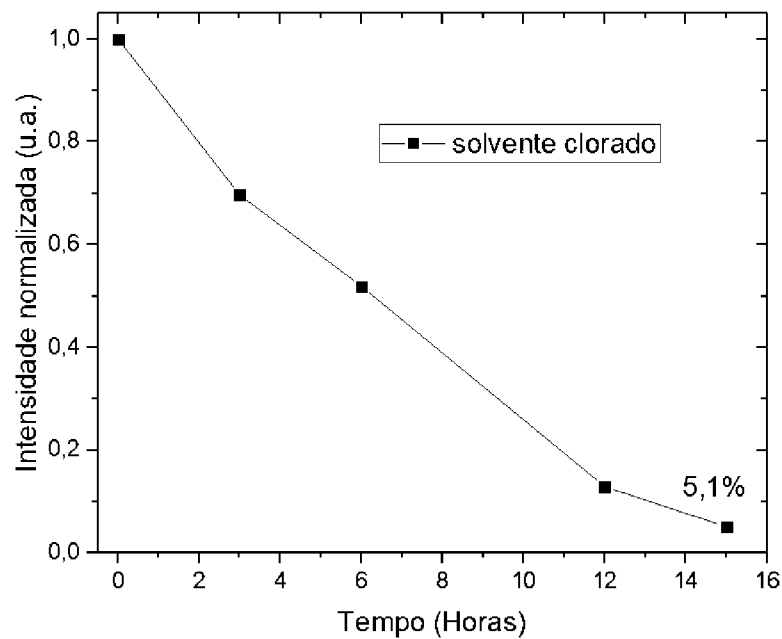


Figura 4.7: Análise da redução da banda de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente clorado em L/T/U.

O efeito de redução do pico de absorção está associado com o efeito de fotobranqueamento (Do inglês - *photobleaching*), e se trata do clareamento do filme pela degradação causado pela luz, onde materiais perdem a capacidade de luminescência [74], [75].

Ainda tratando do deslocamento para o azul, usando o método de tauc, relacionando com a tangente das curvas de absorção com os comprimentos de onda, Figura 4.8 , ao analisar a Eq. 2.6, conclui-se que com a degradação ocorre também o aumento do *gap* de energia.

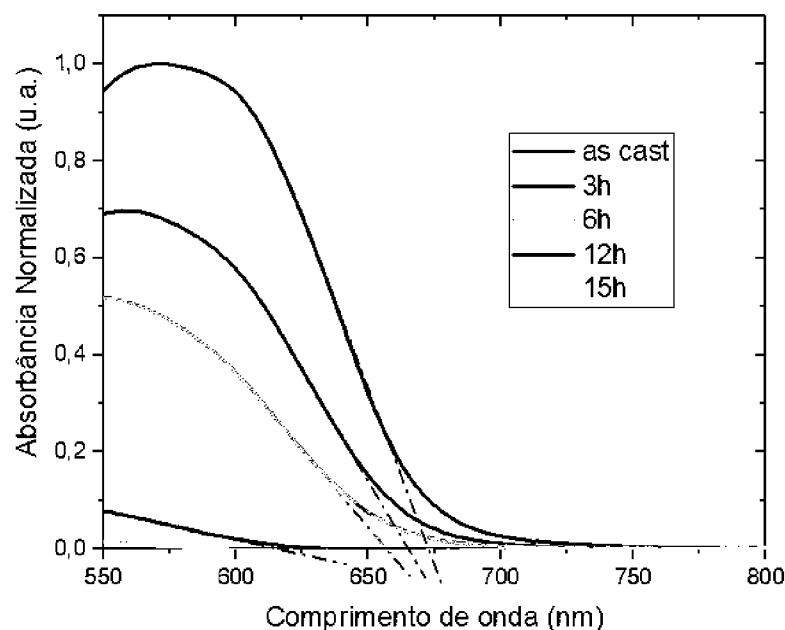


Figura 4.8: Análise da variação do comprimento de onda da tangente das curvas de absorção.

Na Figura 4.9 os filmes de PSIF-DBT em 1,2-diclorobenzeno em substrato de vidro para comparação da mudança da coloração do filme antes e depois de exposto às condições de degradação.

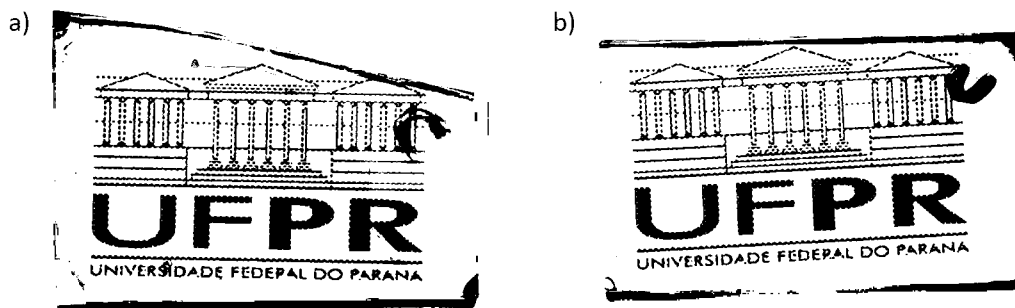


Figura 4.9: Foto dos filmes de PSIF-DBT em 1,2-diclorobenzeno a) Não submetido às condições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em L/T/U.

O filme que não passou pelas condições de degradação tem sua coloração como referência para análise do fotobranqueamento, o que é visível quando comparado com o filme exposto à 15 horas de degradação, que teve um aumento em sua transparência.

Para tentar distinguir a interferência somente da luz ou somente da temperatura foram realizadas medidas de absorção com os mesmos intervalos de degradação, no entanto foram recobertas para que a luz seja bloqueada, estando assim essas amostras submetidas às condições apenas de temperatura e umidade.

No pico de absorção no intervalo de tempo de 15 horas, que pode ser visto na Figura 4.10, as mudanças são insignificantes em relação às consequências causadas pela interferência da luz.

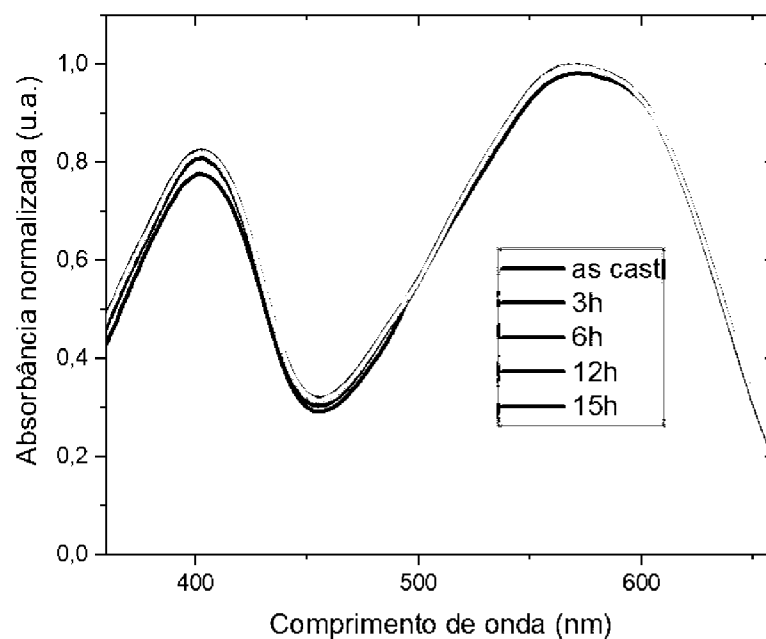


Figura 4.10: Curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente clorado em T/U.

A fraca interferência da temperatura na degradação do filme também pode ser vista na Figura 4.11 em que a coloração do filme exposto a degradação somente em temperatura e umidade não apresentou tanta alteração quanto o filme exposto a luz.

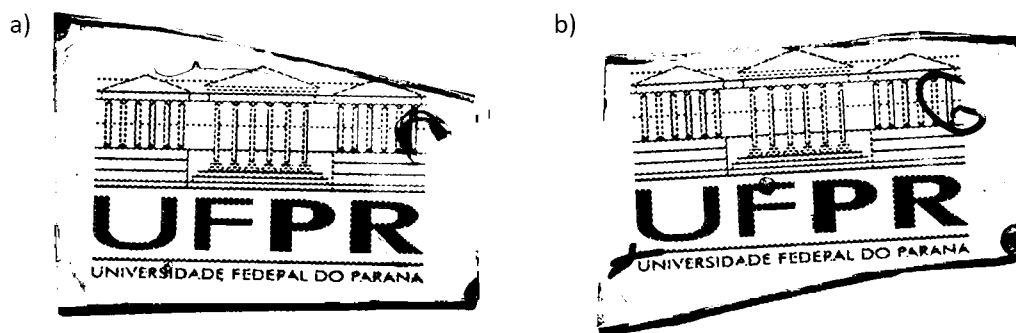


Figura 4.11: Foto dos filmes de PSIF-DBT em 1,2-diclorobenzeno a) Não submetido às condições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em T/U.

#### 4.2.2 Filmes de PSIF-DBT em solução de 0-MA

Na Figura 4.12 pode ser observada as curvas de absorção do PSIF-DBT em solvente verde exposto às condições de iluminação, temperatura e umidade da câmara climática.

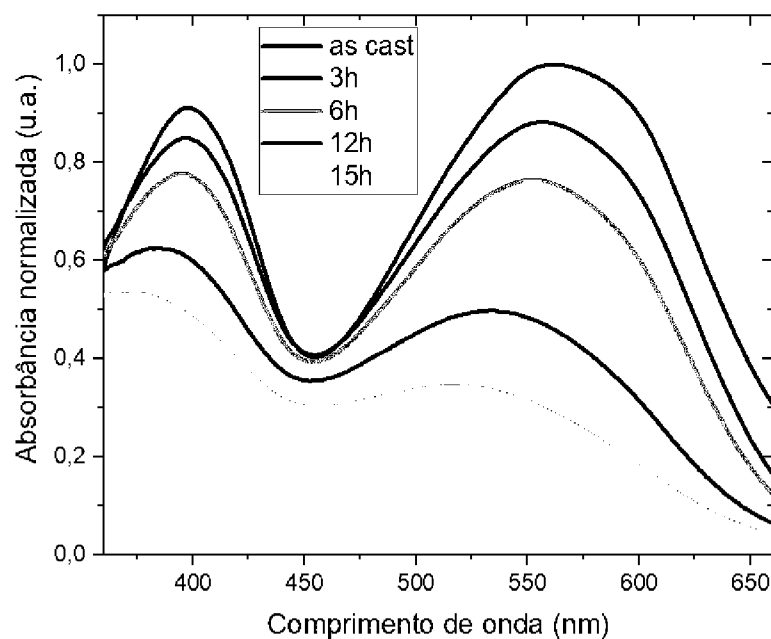


Figura 4.12: Curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente verde em L/T/U.

Na Figura 4.14 é observado o deslocamento vertical do pico de 570 nm, referente ao gráfico da Figura 4.12.

Em 15 horas de exposição, o material teve redução de 65,7% do pico de absorção, que quando comparada com a degradação do filme em O-DCB se mostra mais estável, o que sugere que a mudança do solvente causou uma organização molecular diferente no filme [68].

A análise feita na Figura 4.8 relaciona o deslocamento para o azul do pico de absorção ao aumento da energia de *gap*, logo, da mesma forma é relacionado à curva de absorção do filme produzido com O-MA que mostra também este aumento na energia do gap, no entanto, menor que em relação ao filme de O-DCB.

É importante frizar que além da redução da intensidade do pico, também ocorre um deslocamento do mesmo para o azul. O trabalho de Griffin et al.[76] realaciona esse deslocamento a quebra de cadeias laterais. Tomando essa relação, pode se sugerir que há quebra nas cadeias laterais do 2,7-(9,9-dioctyl-dibenzo silole) na estrutura do PSIF-DBT Figura 4.13.

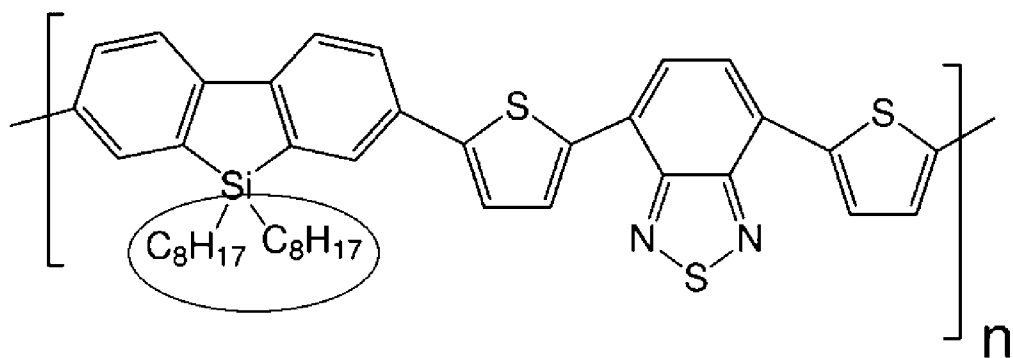


Figura 4.13: Representação das cadeias laterais do PSIF-DBT.

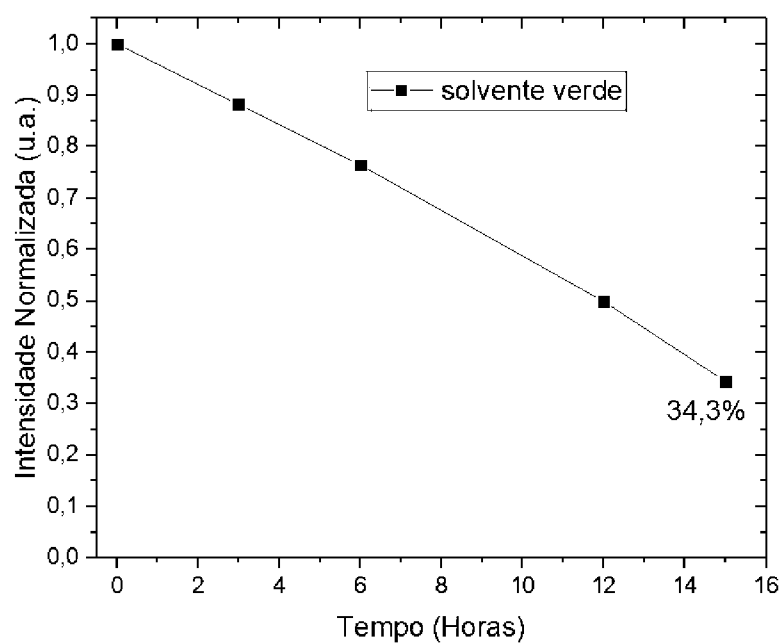


Figura 4.14: Análise da redução da banda de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente verde EM L/T/U.

Novamente, é feita uma relação da queda no pico de absorção do filme à coloração do mesmo. Na Figura 4.15, são mostrados, para comparação, os filmes processados por 0-MA não submetido à degradação e o filme submetido a 15 horas de degradação em L/T/U.

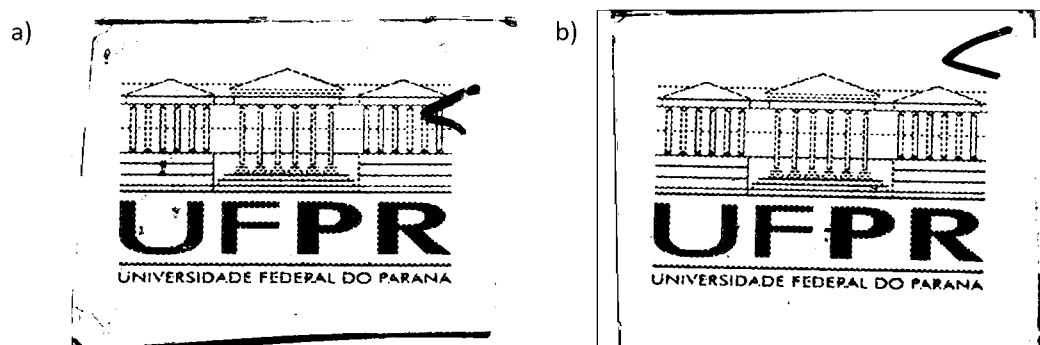


Figura 4.15: Foto dos filmes de PSIF-DBT em O-metilanisol a) Não submetido às condições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em temperatura e umidade

Nas curvas do material exposto às condições T/U, Figura 4.16, o pico teve mudanças insignificantes em sua intensidade, corroborando a fraca interação da temperatura na degradação quando comparada com a interação da luz.

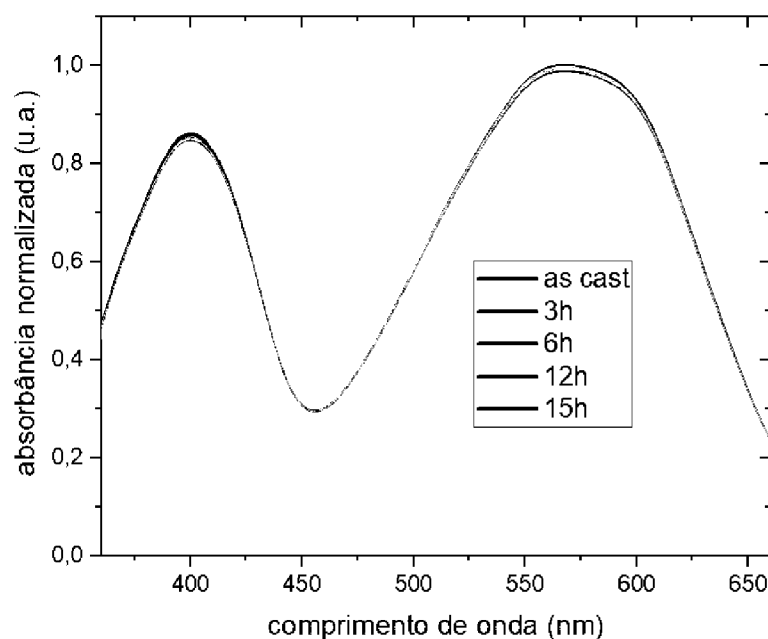


Figura 4.16: Curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em solvente verde em T/U.

### 4.2.3 Filmes de nanopartículas de PSIF-DBT.

Na Figura 4.17 pode ser observada as curvas de absorção do filme de PSIF-DBT em nanopartículas, exposto às condições de iluminação, temperatura e umidade da câmara climática.



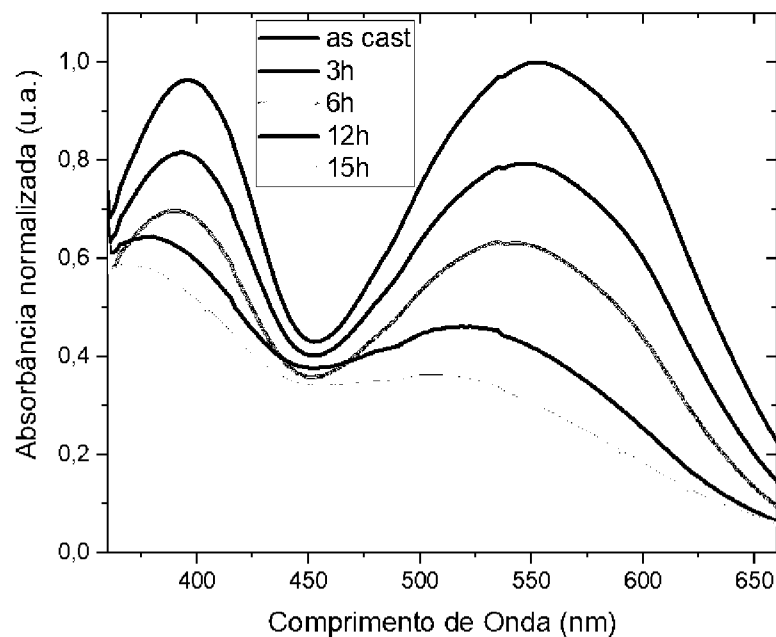


Figura 4.17: Curvas de absorção do filme de nanopartícula de PSIF-DBT em L/T/U.

Os filmes de nanopartículas se mostram mais estáveis que os filmes em O-DCB, e novamente a mudança na morfologia pode ser sugerida, mas além disso, trabalhos mostram que a presença do surfactante SDS interfere na reação do material dentro da nanopartículas com a luz, tornando mais provável a estabilidade das nanopartículas nesse trabalho pelo englobamento do surfactante [77], [78].

Na Figura 4.18 novamente é mostrada a variação da intensidade do pico de  $570nm$ .

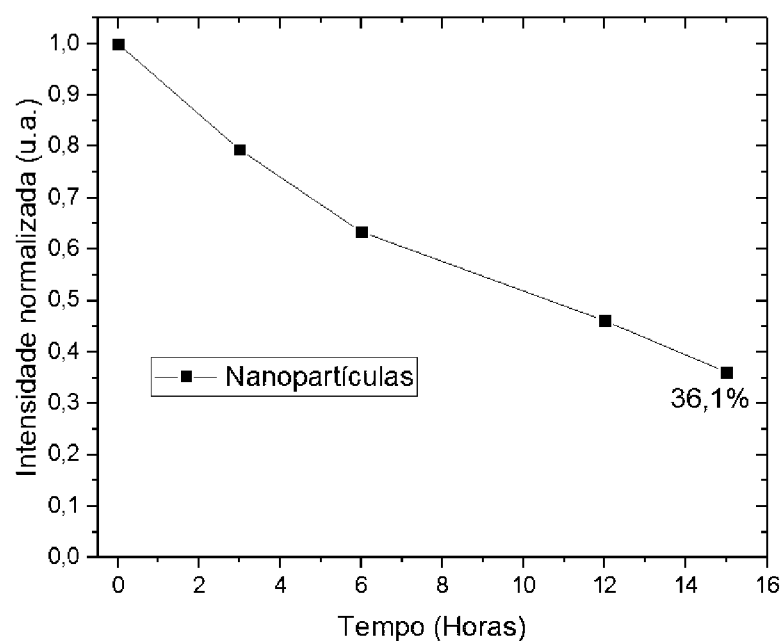


Figura 4.18: Análise da redução da banda de absorção do filme de nanopartículas de PSIF-DBT em L/T/U.

Corroborando a estabilidade das nanopartículas, a absorção dos filmes teve uma melhor

estabilidade, com uma redução 63,9%, menor em comparação ao filme de PSIF-DBT em solução de O-DCB.

O efeito de fotobranqueamento nos filmes de nanopartículas de PSIF-DBT também pode ser observado na Figura 4.19.

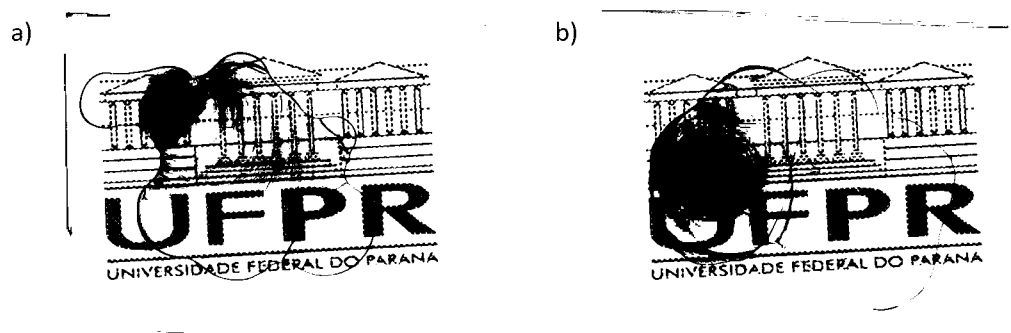


Figura 4.19: Foto dos filmes de PSIF-DBT nanopartículas a) Não submetido às condições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em luz, temperatura e umidade

No entanto como os filmes prerapados com nanopartículas foram depositados com uma técnica diferente, características como a espessura, regularidade e rugosidade são diferentes dos outros filmes.

Aqui, a relação do desvio para o azul e a energia de *gap* também é realizada, e apresenta uma menor aumento dessa energia de *gap*, o que é favorável para a produção de dispositivos.

Na Figura 4.20 é mostrado os gráficos de absorção dos filmes de nanopartículas sob condições de temperatura e umidade.

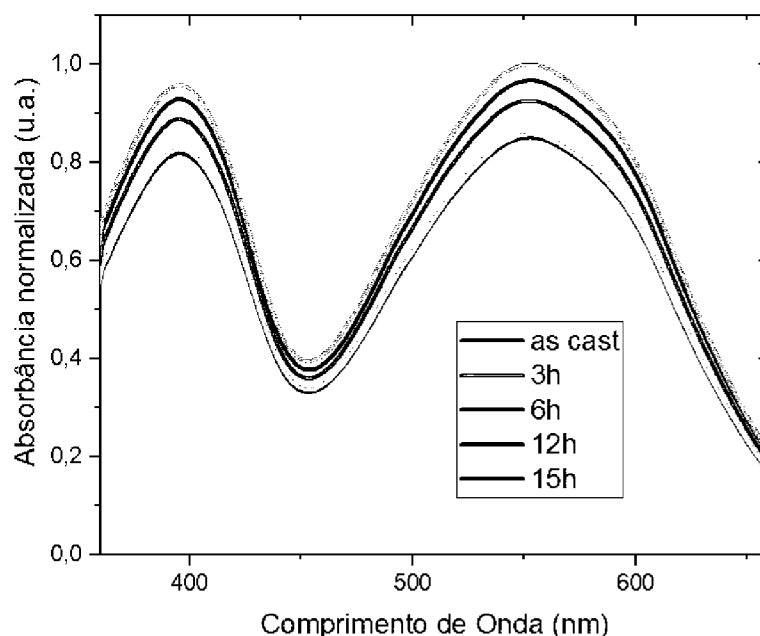


Figura 4.20: Curvas de absorção do filme de nanopartículas de PSIF-DBT exposto às condições de temperatura e umidade.

Apesar de as curvas de absorção exibirem flutuações, estas não foram relacionadas com degradação por temperatura por apresentarem uma variação pequena e irregular.

Para entender a flutuação nas curvas, é preciso atentar-se ao fato de que a deposição por *Drop casting* tem uma irregularidade muito maior na rugosidade dos filmes no substrato, como será mostrado nas imagens de morfologia, e ao realizar as medidas de absorção há dificuldade de posicionar um ponto exato para todas as medidas, e um mínimo deslocamento do filme comparado à medida anterior já mostra divergência nos resultados. No entanto, foi determinada uma região para a incidência do feixe, logo a área coberta pela radiação incidente era sempre a mesma e não desqualifica a precisão das medidas.

E para confirmar com a estabilidade da temperatura, a Figura 4.21 mostra que os filmes se mantiveram com a mesma coloração sob a exposição apenas à temperatura e umidade.

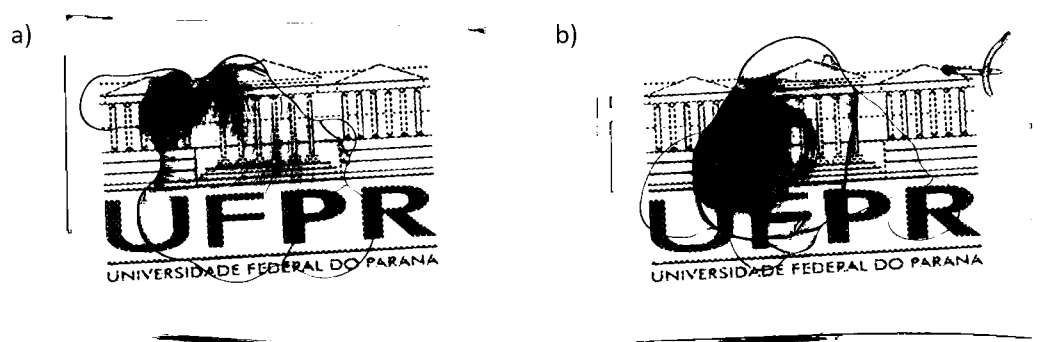


Figura 4.21: Foto dos filmes de PSIF-DBT nanopartículas a) Não submetido às condições da câmara climática. b) Submetido a 15 horas de degradação em T/U.

Nos três casos é possível observar que os dois picos de absorção sofrem redução na intensidade, no entanto, o pico referente a transferência de carga interna entre as estruturas do tiofeno e benzotiadiazol, em  $570\text{ nm}$ , tem uma variação consideravelmente maior, como já mencionado.

Como forma de comparar os pontos de degradação, entre os três filmes estudados, na Figura 4.22 é mostrado a comparação da variação do pico de absorção dos filmes.

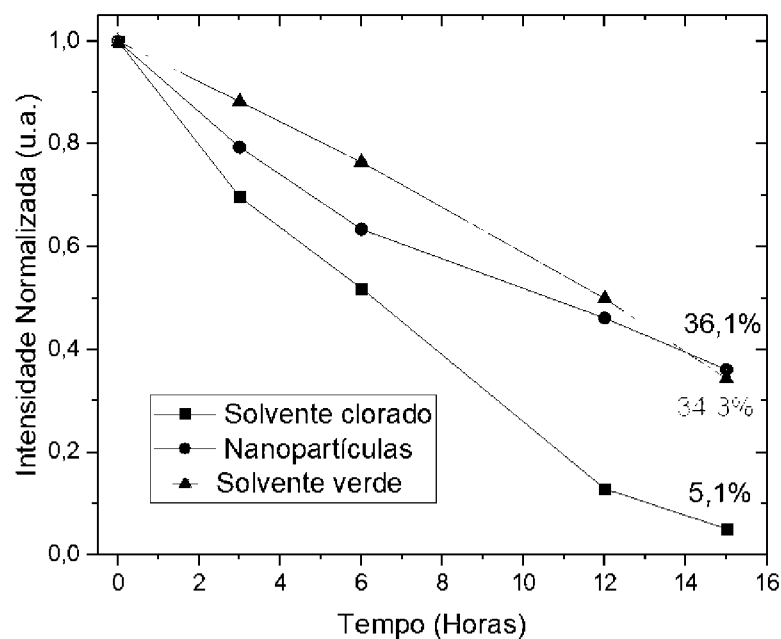


Figura 4.22: Gráfico de comparação do pico de absorção de  $570\text{nm}$  dos filmes analisados em L/T/U.

### 4.3 Análise de fotoluminescência

Nas medidas de fotoluminescência foi investigado a emissão dos filmes, com os mesmos intervalos de degradação para as medidas.

Espectros de fotoluminescência (PL) servem de indicação de muitos fenômenos. Neste trabalho as medidas de PL estarão contribuindo com análise de empacotamento das moléculas nos filmes, estudar a qualidade da geração de éxcitons e analisar recombinações internas a partir da variação das intensidade das curvas [79], [80], [81].

O pico de emissão dos filmes de PSIF-DBT são localizados em  $700\text{ nm}$ .

#### 4.3.1 Filmes de PSIF-DBT em solução de O-DCB

Na Figura 4.23 são mostrados os gráficos de emissão do filme de PSIF-DBT em solvente clorado submetido às condições da câmara climática, exposto a luz no intervalo de 15 horas realizando medidas de fotoluminescência a cada 3 horas.

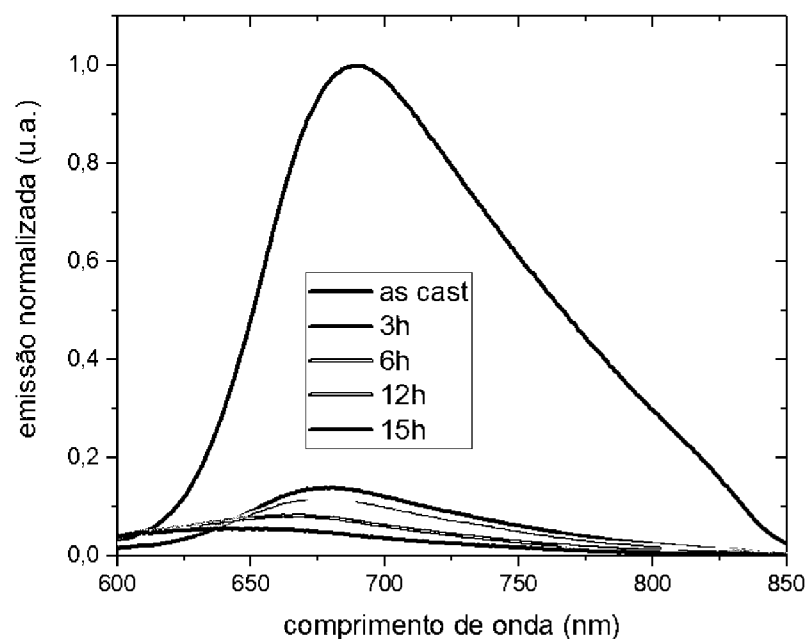


Figura 4.23: Curvas de emissão filme de PSIF-DBT em solvente clorado em L/T/U.

Na transição da primeira curva para a segunda, isto é, no primeiro intervalo de 3 horas, nota-se uma grande queda na emissão do material, e que nos intervalos seguintes a degradação passa a ser menor a cada passo. Esta primeira degradação pode ser associada a redução no empacotamento das moléculas [82] e mostra estabilidade nos demais intervalos, o que pode ser corroborado na Figura 4.24.

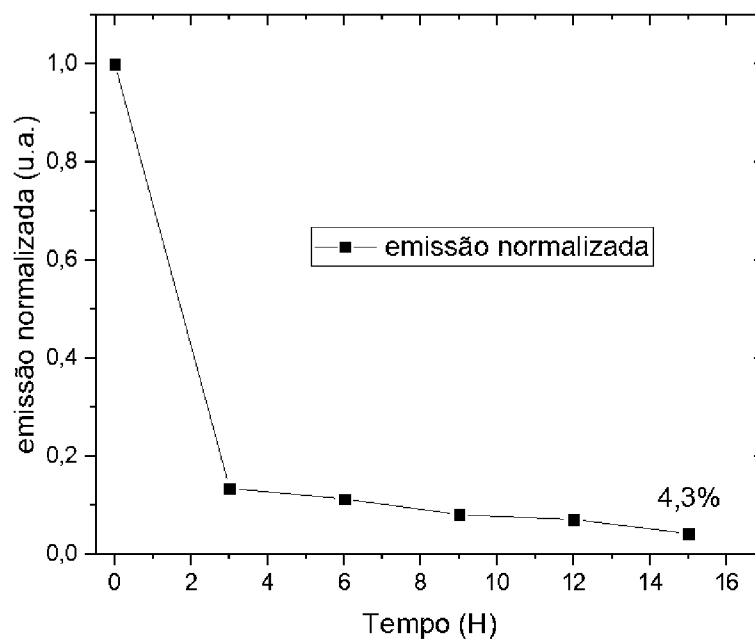


Figura 4.24: Análise da redução da banda de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução O-DCB em L/T/U.

Da mesma forma que foi realizado com a absorção, foram realizados testes de degra-

dação expondo o filme apenas às condições de temperatura e umidade, Figura 4.25, para investigar as diferenças da interação da luz e dos efeitos de temperatura e umidade.

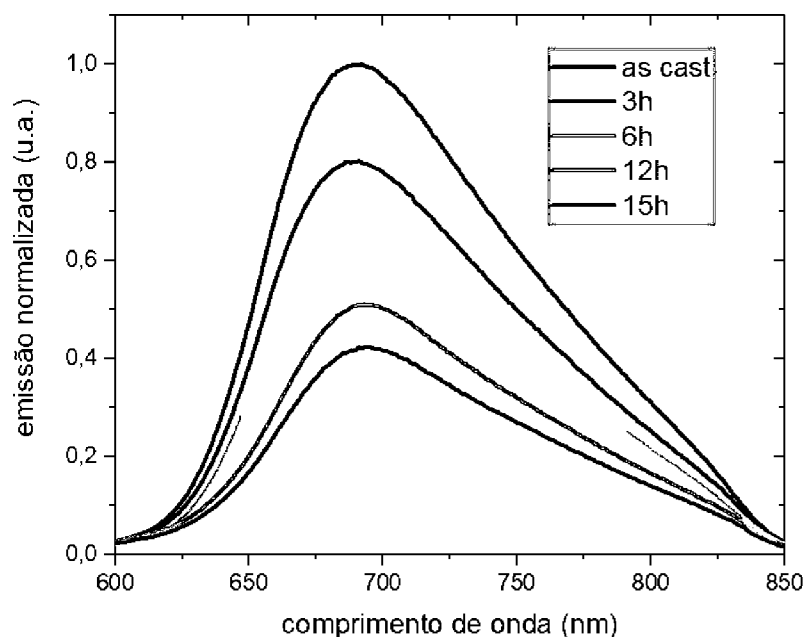


Figura 4.25: Curvas de emissão filme de PSIF-DBT em solvente clorado em T/U.

Diferente do comportamento da absorção, a emissão sofre mudanças também com a temperatura. No entanto, o comportamento de degradação é diferente daquele observado quando exposto à L/T/U, existe degradação, mas com menor queda do pico de emissão.

Na Figura 4.26 é mostrada a variação das curvas de emissão do filme exposto apenas às condições de temperatura e umidade.

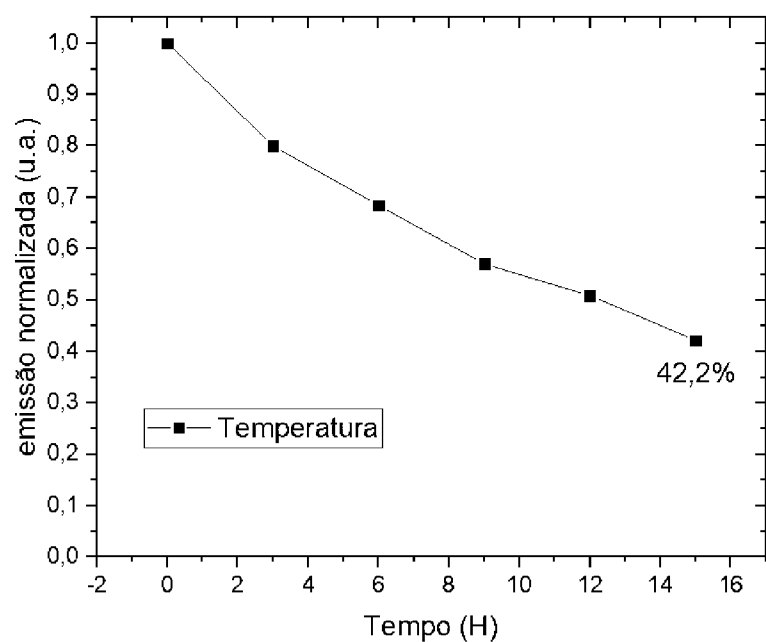


Figura 4.26: Análise da redução da banda de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução O-DCB sob umidade e temperatura.

Onde se vê que apesar de haver degradação, o filme permanece com emissão, diferente do filme exposto a L/T/U, que tem numa variação menor do pico de emissão, de 57,8%. O que pode ser visto na Figura 4.27.

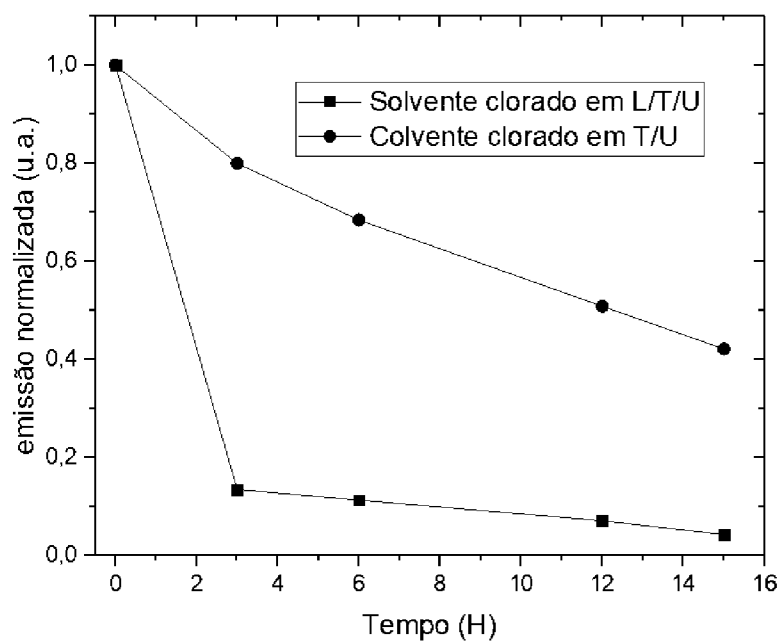


Figura 4.27: Comparação da redução do pico de emissão dos filmes expostos às condições da câmara e outro expostos apenas a temperatura.

### 4.3.2 Filmes de PSIF-DBT em solução de 0-MA

Todos os filmes foram submetidos as mesmas condições de medidas ópticas de degradação.

Na Figura 4.28 são mostradas as curvas de fotoluminescência sob as mesmas condições de degradação já mencionadas.

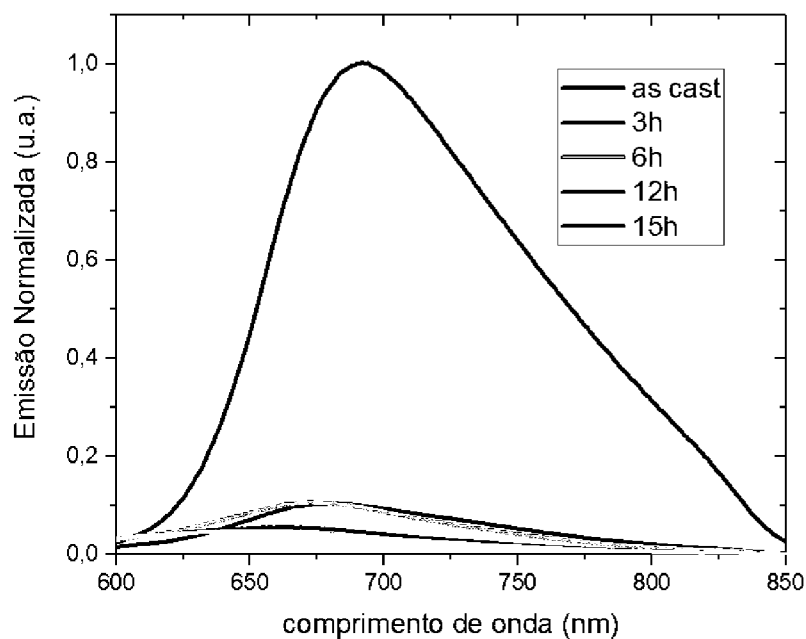


Figura 4.28: Curvas de emissão do filme de PSIF-DBT em solvente verde L/T/U.

O comportamento das curvas de fotoluminescência do filme divergiu das medidas em solvente clorado. No gráfico observa-se que há grande degradação nas primeiras 3 horas, o que se mostra de acordo quando comparado com o filme anterior, no entanto há uma estabilidade no intervalo de 3 à 6 horas, pós isso ocorre novamente uma degradação mas com menor variação que a primeira, e então novamente uma estabilidade da intensidade é observada no intervalo de 12 à 15h de degradação. Esse comportamento pode ser melhor analisado na Figura 4.29



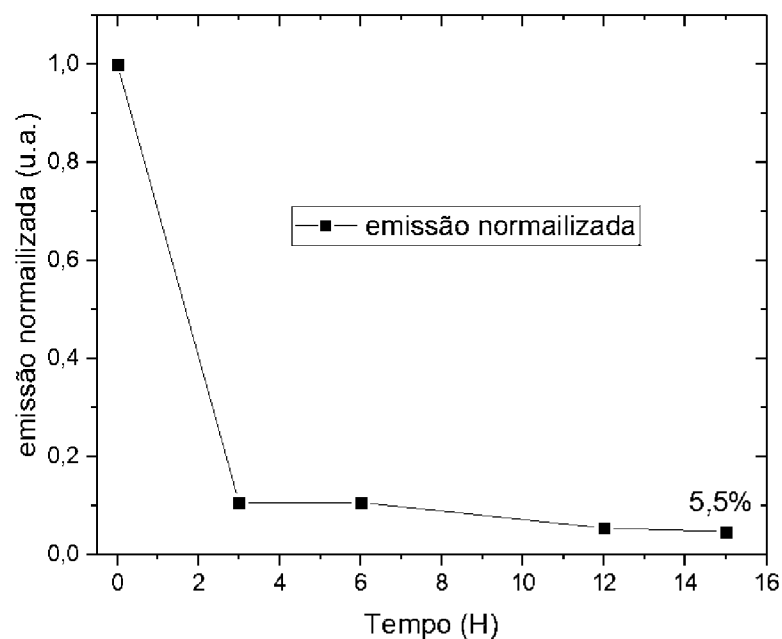


Figura 4.29: Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução 0-MA em L/T/U.

No entanto é possível observar também a variação do comprimento de onda com um desvio para o azul, como ocorre nos outros filmes.

Essa queda no pico de emissão pode ser atribuída à redução do empacotamento nas cadeias nos filmes processados pelo solvente ecológico [61].

O comportamento dos filmes do polímero em 0-MA sob degradação em temperatura e umidade, Figura 4.30, apresenta um comportamento diferente dos demais filmes, o que pode ser relacionado com a mudança na morfologia, devido ao solvente.

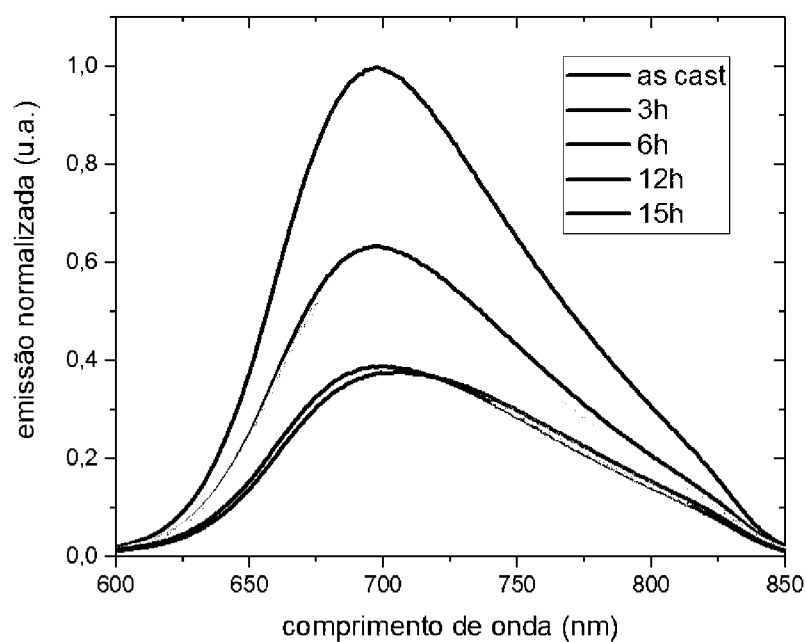


Figura 4.30: Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução 0-MA T/U.

A estabilidade nos intervalos de 3 à 6 horas e de 12 à 15 horas, que pode ser melhor analisado na Figura 4.31, o que confirma o resultado obtido na degradação do filme perante luz.

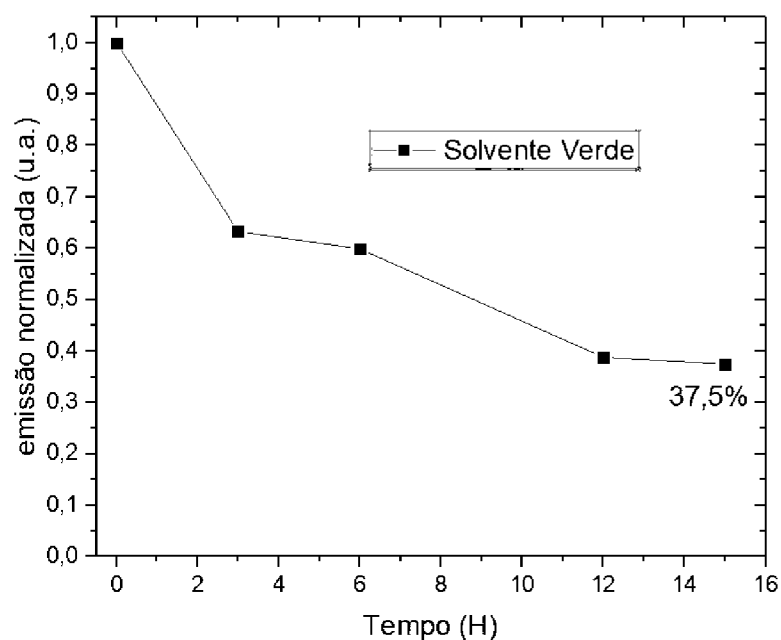


Figura 4.31: Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de PSIF-DBT em solução 0-MA em T/U.

Na Figura 4.32 é mostrada a diferença da degradação nos filmes pela luz, temperatura e umidade e somente pela temperatura e umidade.

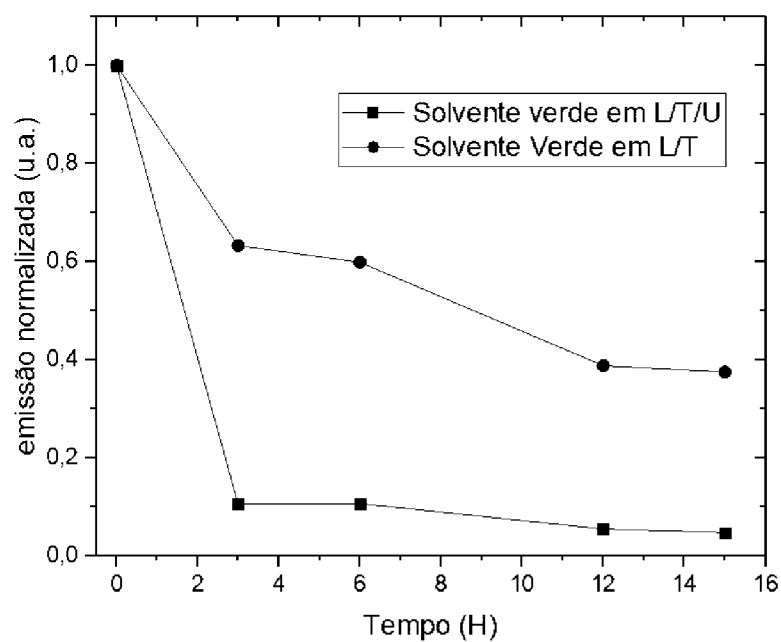


Figura 4.32: Comparação da redução do pico de emissão dos filmes expostos às condições da câmara e outro exposto apenas a temperatura.

### 4.3.3 Filmes de PSIF-DBT em nanopartículas

Para a análise de emissão das nanopartículas, Figura 4.33, comparados ao filme de PSIF em O-DBC, nota-se que o formato da degradação é similar, onde se vê a primeira degradação bem espaçada e as demais mais homogêneas.

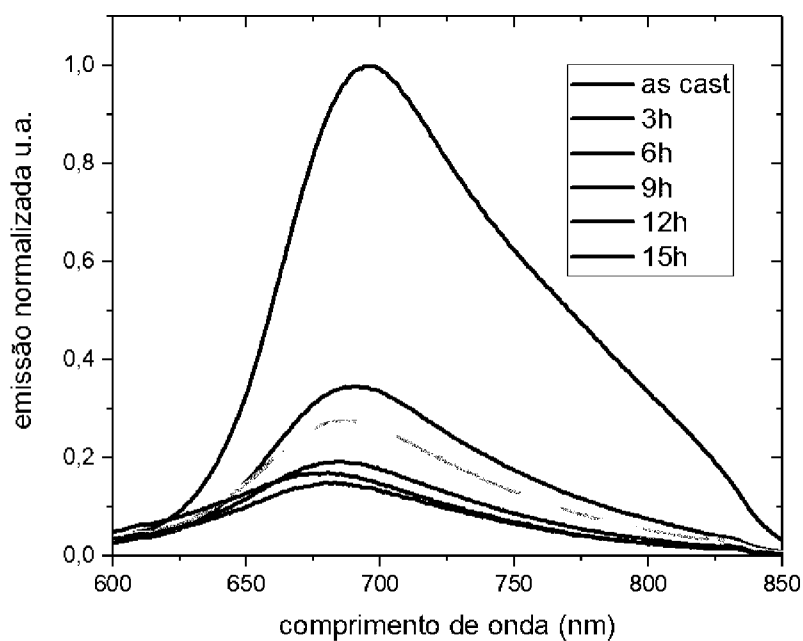


Figura 4.33: Curvas de emissão do filme de nanopartículas de PSIF-DBT exposto em L/T/U.

No entanto é importante notar que a primeira variação ainda apresenta estabilidade

maior que a dos filmes em O-DCB, afirmação que pode ser melhor analisada na Figura 4.34.

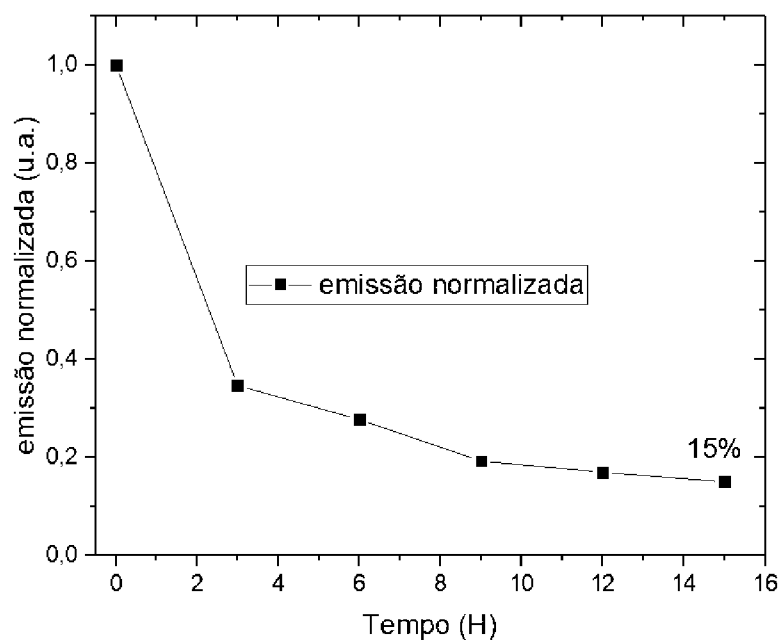


Figura 4.34: Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de nanopartículas de PSIF-DBT em L/T/U.

Nos resultados para a absorção das nanopartículas, os filmes apresentaram estabilidade maior, como já mencionado, os resultados de fotoluminescência servem então para corroborar que os filmes feitos com nanopartículas apresentam maior tempo de vida em suas propriedades ópticas quando comparado aos filmes em O-DCB.

Na análise da temperatura os resultados mostram-se consistentes ao que acontece com todos os filmes de PSIF, Figura 4.35.

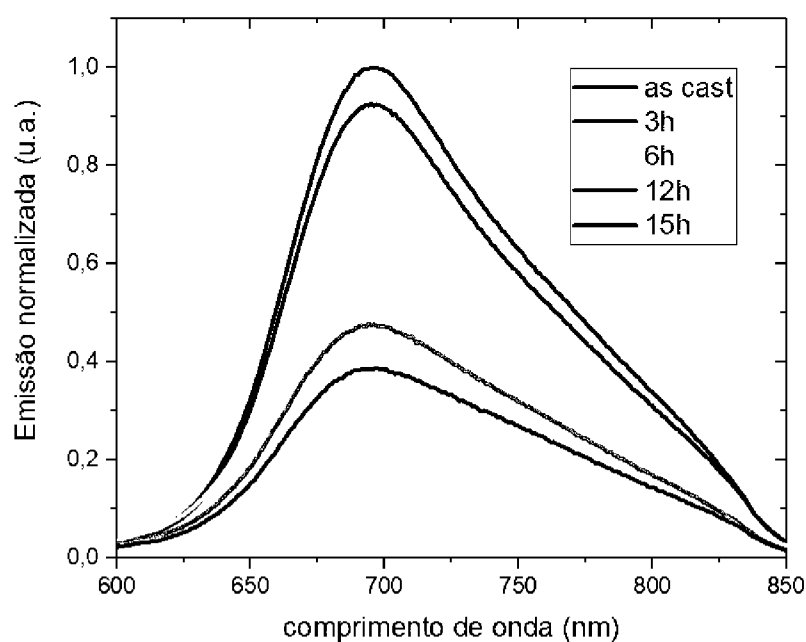


Figura 4.35: Curvas de emissão do filme de nanopartículas de PSIF-DBT verde exposto às condições de temperatura e umidade.

A degradação pela temperatura é homogênea e mais sutil quando comparada a degradação pela luz, Figura 4.36

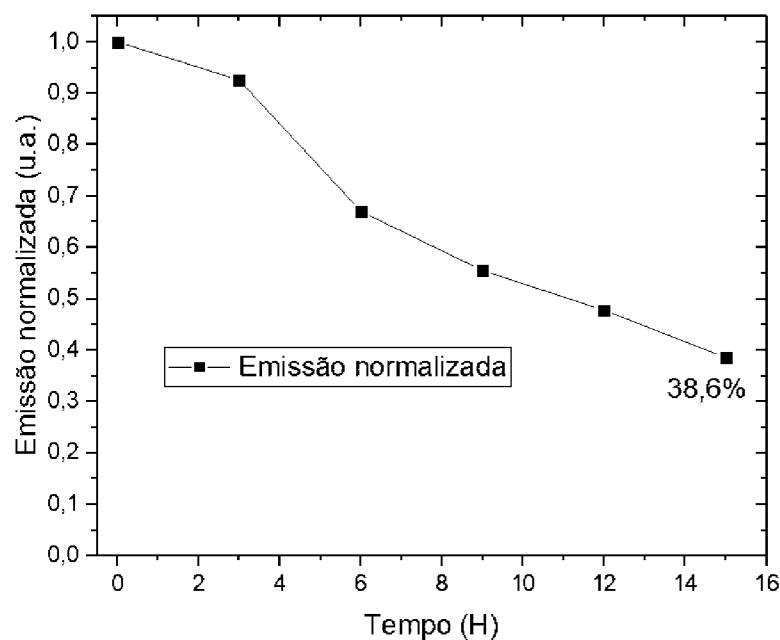


Figura 4.36: Análise da redução do pico de fotoluminescência do filme de nanopartículas de PSIF-DBT em T/U.

A comparação da variação na intensidade do pico pela luz e somente pela temperatura, ambas incluindo a umidade, Figura 4.37, mostra que após a primeira degradação em luz, apesar diferença da intensidade, as curvas mostram comportamento semelhante, que pode ser associado à estabilidade das nanopartículas [83].

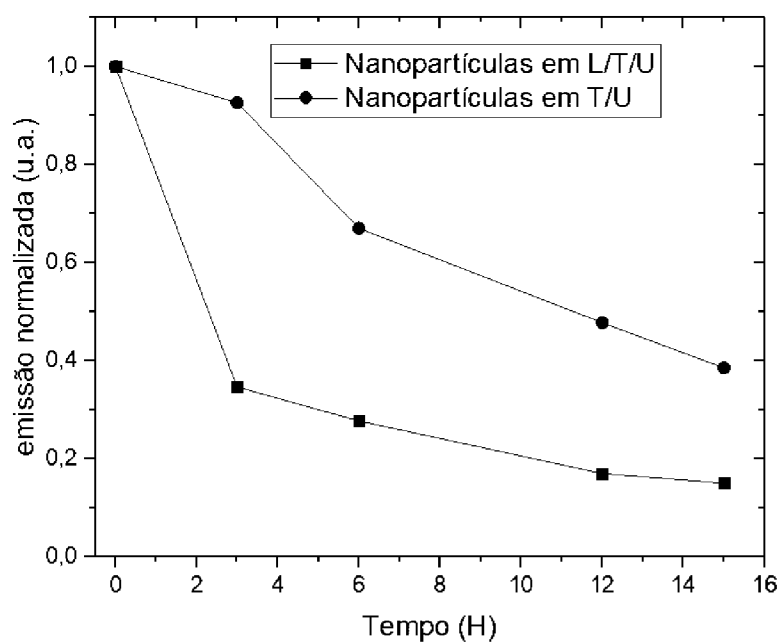


Figura 4.37: Comparação da redução do pico de emissão dos filmes expostos às condições da câmara e outro exposto apenas à temperatura.

Na Figura 4.38 é corroborado o resultado de que as nanopartículas tiveram a melhor estabilidade quando expostas às condições de degradação.

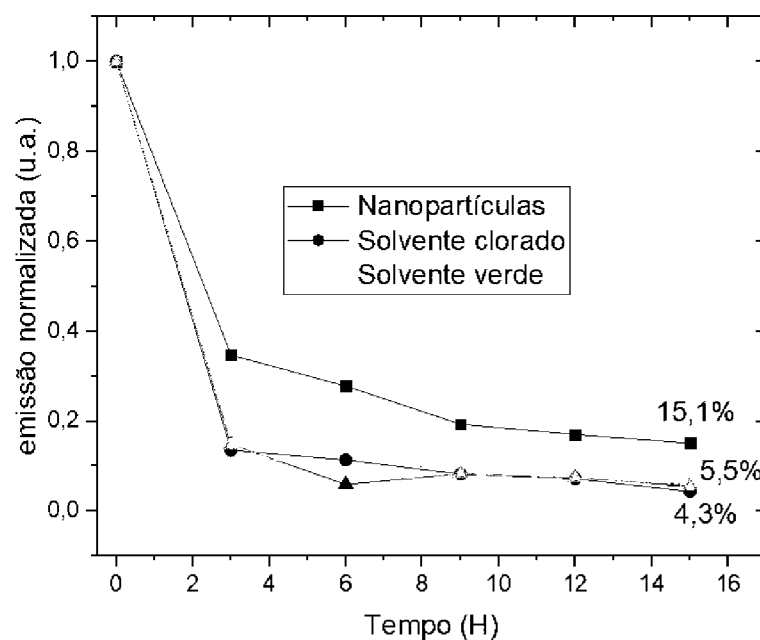


Figura 4.38: Comparação dos picos de fotoluminescência dos filmes expostos a degradação em luz, temperatura e umidade.

Já nas medidas referentes à degradação somente sob condições de temperatura e umidade, o filme em O-DCB se mostra mais estável, o que pode ser relacionado com a facilidade da evaporação do solvente clorado em relação aos demais solventes.

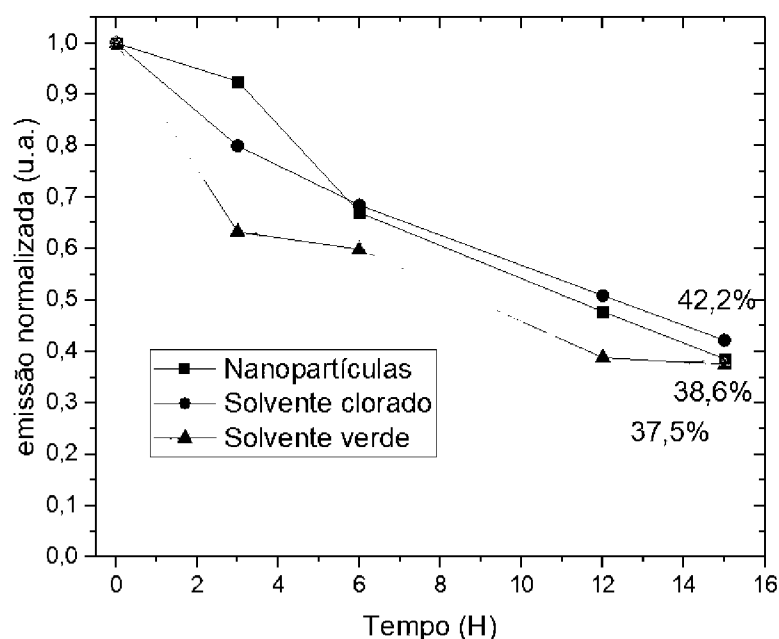


Figura 4.39: Comparação dos picos de fotoluminescência dos filmes expostos a degradação em temperatura e umidade.

#### 4.4 Análise do Deslocamento Stokes

Alguns fenômenos de interesse para a produção de dispositivos fotovoltaicos que podem ser estudados nestes filmes necessitam da análise do deslocamento stokes.

A variação no efeito stokes pode indicar uma mudança na quantidade dos portadores de carga nos filmes, e sua relação é proporcional ao fenômeno, ou seja, quanto menor o deslocamento stokes, maior a quantidade de portadores de carga [58].

Outra característica importante para este estudo são variações dos níveis de energia do material. Neste caso, um dos picos de absorção do material é relacionado a uma transição  $\pi \Rightarrow \pi^*$  que pode ser afetada pela mudança dos níveis de energia. Assim então, quanto maior for o aumento do deslocamento stokes, maior será o aumento de determinados níveis de energia do material [59].

A relação com o deslocamento stokes e os portadores de carga se relacionam, pois, quando menor o deslocamento stokes maior é a sobreposição das bandas de emissão e absorção.

Na Figura 4.40, o gráfico representando o deslocamento stokes entre os picos de absorção e emissão do filme depositado pela solução de PSIF-DBT em O-DCB das curvas sem os testes de degradação. Todas as análises foram feitas com os filmes em L/T/U.

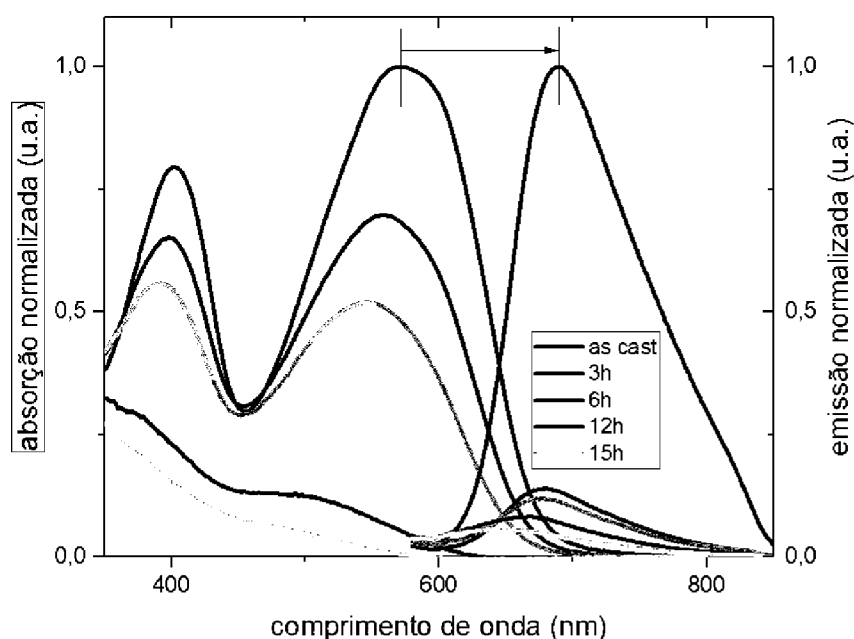


Figura 4.40: Deslocamento stokes entre as bandas de absorção e emissão do filme depositado pela solução de PSIF-DBT em O-DCB em L/T/U.

Como há grande diferença na intensidade das curvas, a análise do deslocamento stokes é realizada através dos gráficos que relaciona a variação da intensidade dos picos pelo tempo de de exposição às condições de degradação.

Na Figura 4.41, o filme de PSIF-DBT em O-DCB mostra uma grande variação no deslocamento stokes, onde se nota um aumento significativo seguido de uma queda no último ponto. Na análise de absorção do PSIF-DBT em O-DCB, após 15 horas de exposição a luz, temperatura e umidade, a curva de absorção teve uma redução na intensidade de aproximadamente 100%, o que torna o pico desta curva não confiável para ser investigado, por esse motivo, o último ponto do deslocamento stokes para esse filme foi removido da análise.



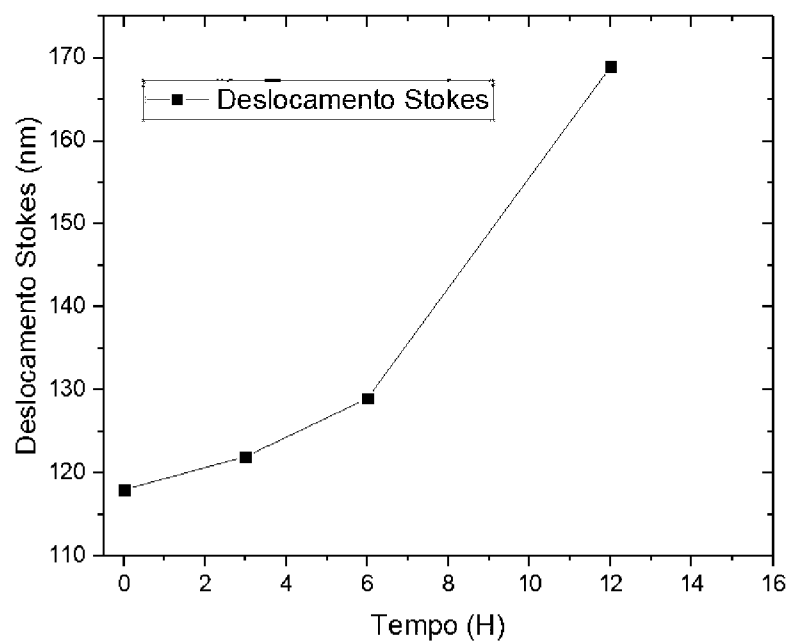


Figura 4.41: Deslocamento stokes do filme de PSIF-DBT em O-DCB.

O material tem uma variação do deslocamento stokes de  $46\text{nm}$  e o aumento no deslocamento stokes indica que a geração de éxcitons no material reduz, corroborando com os resultados de absorção que mostraram que este material é o mais suscetível a degradação nas condições deste trabalho, o que não é favorável para a produção de dispositivo.

O filme de PSIF-DBT em 0-MA tem uma menor variação no deslocamento stokes, Figura 4.42, e permite corroborar com sua maior estabilidade, com uma variação de  $4,5\text{nm}$  indicando uma estabilidade na geração de éxcitons no material.

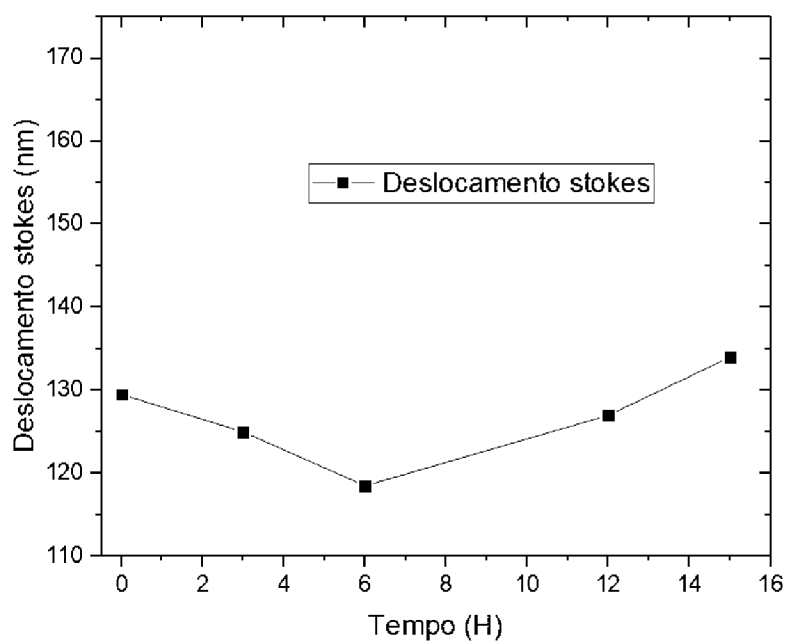


Figura 4.42: Deslocamento stokes do filme de PSIF-DBT em 0-MA.

A mesma análise realizada ao filme anterior pode ser aplicada aos filmes de nanopartículas, e o deslocamento stokes dos filmes mostram menores variações.

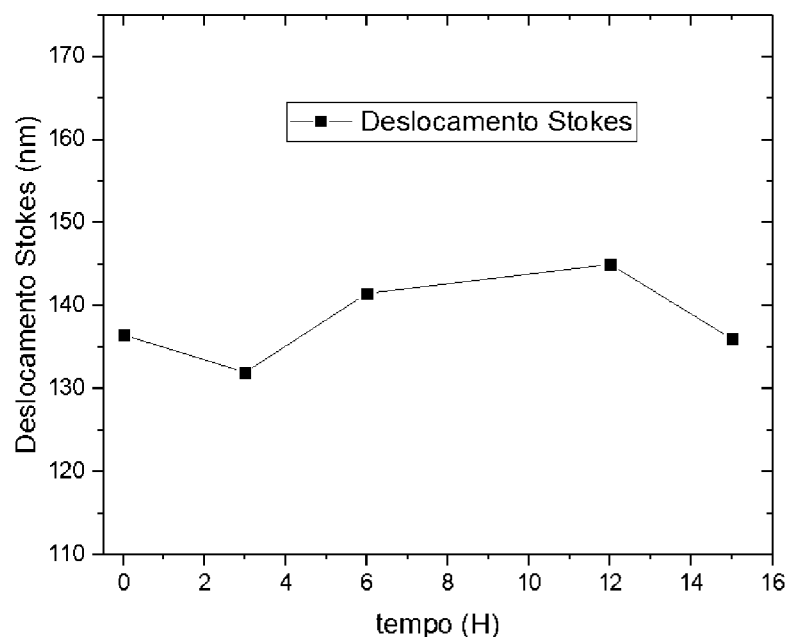


Figura 4.43: Deslocamento stokes do filme de nanopartículas de PSIF-DBT.

Quando comparados, os três filmes, Figura 4.44, o deslocamento stokes das nanopartículas teve menor variação, terminando com apenas 5 *nm* a mais que o ponto inicial.

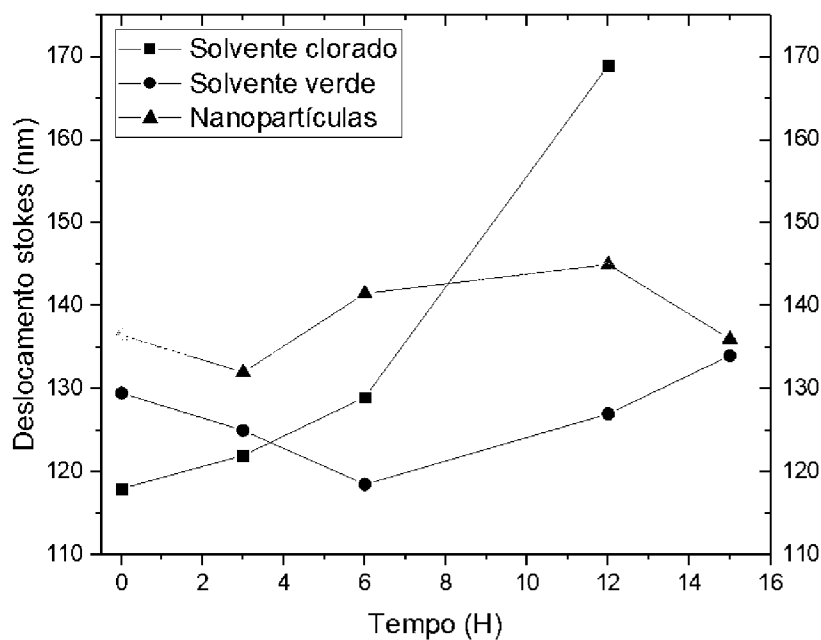


Figura 4.44: Comparação do deslocamento stokes dos três filmes.

Os filmes de PSIF-DBT em O-MA e nanopartículas foram os que apresentaram menor variação, quando comparado ao terceiro filme, em O-DCB.

Apesar dos filmes em nanopartículas e diluídos em 0-MA apresentarem variação semelhante, o filme composto por nanopartículas mostrou uma menor variação quando levamos em conta a diferença da primeira análise (*as cast*) com a ultima (15 horas de exposição).

A baixa variação no deslocamento stokes, indica a menor redução dos portadores de cargas do material, o que indica que em um dispositivo este iria manter a produção de éxcitons por mais tempo.

## 4.5 Análise de morfologia

Nesta sessão serão apresentadas as topografias das superfícies dos filmes para análise de mudança sob às condições de degradação. Neste trabalho contamos com duas áreas de varredura para obtenção das imagens, foram essas de  $5\ \mu m \times 5\ \mu m$  e  $2\ \mu m \times 2\ \mu m$ .

Na Figura 4.45, após submeter o filme a 15 horas de degradação na luz, temperatura e umidade, nota-se aglomeração do material. A rugosidade do filme ( $R_q$ ) que estava em  $2,05\ nm$ , após a degradação alterou para  $2,44\ nm$ , indicando um aumento de aproximadamente 19%.

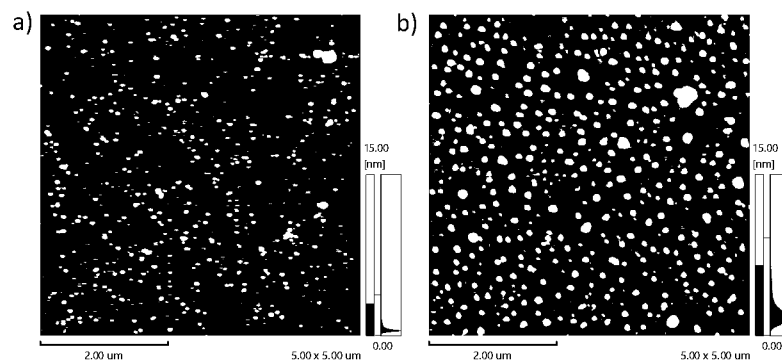


Figura 4.45: Morfologia dos filmes de PSIF-DBT em O-DCB a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em L/T/U.

Os filmes com solvente O-DCB que foram expostos a condições de degradação em temperatura e umidade, tiveram comportamento parecido, Figura 4.46. A rugosidade do filme que antes era  $1,40\ nm$  passou a ser  $2,53\ nm$ .

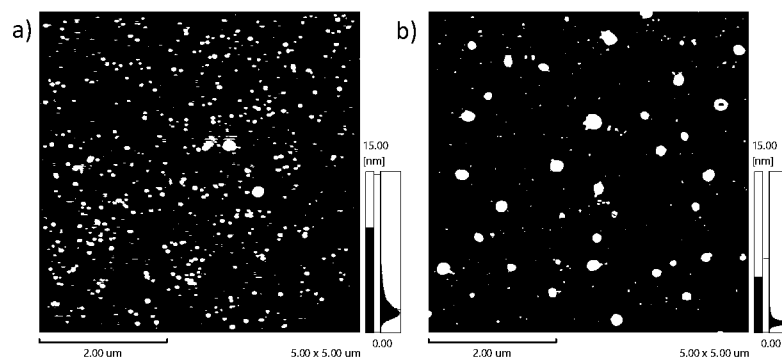


Figura 4.46: Morfologia dos filmes de PSIF-DBT em O-DCB a) Antes de submetido à degradação e b)Submetido a 15 horas de degradação em T/U.

No entanto, o filme não exposto a luz teve um aumento de rugosidade de aproximadamente 80%, o que pode indicar que a presença da luz contém do aumento da rugosidade do filme.

Nas imagens de morfologia dos filmes que usaram o solvente verde 0-MA, Figura 4.47, o número de regiões granuladas e o aglomerado de partículas diminui.

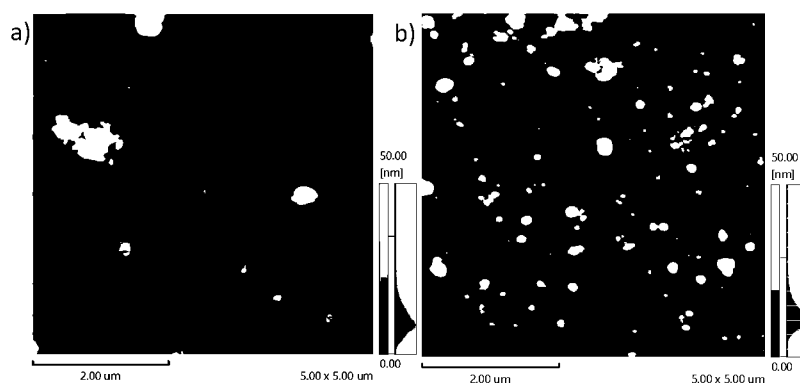


Figura 4.47: Morfologia dos filmes de PSIF-DBT em 0-MA a) Antes de submetido à degradação e b)Submetido a 15 horas de degradação em luz, temperatura e umidade.

A rugosidade do filme que antes era  $6,89 \text{ nm}$ , passou a ser de  $10,04 \text{ nm}$ , com um aumento de aproximadamente 46%.

O filme que sofreu degradação apenas nas condições de temperatura e umidade, Figura 4.48 mostra uma redução muito maior no número dos aglomerados de PSIF-DBT.

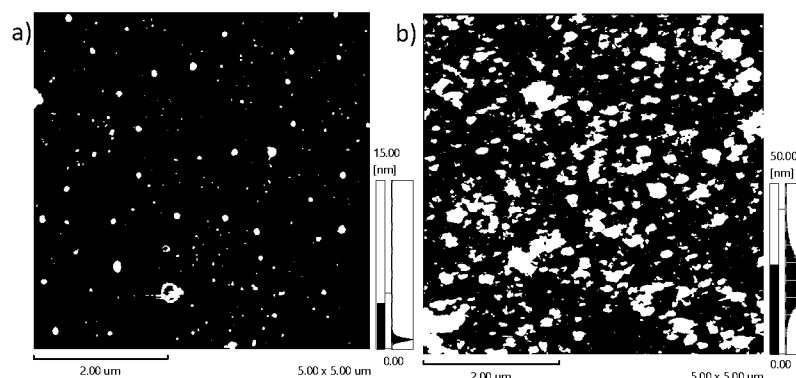


Figura 4.48: Morfologia dos filmes de PSIF-DBT em 0-MA a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em apenas temperatura e umidade.

No entanto, sua rugosidade que era de  $1,66 \text{ nm}$  passa a ser de  $8,14 \text{ nm}$ , o que mostra um aumento de aproximadamente 490%, o que confirma o resultado anterior, que mostrava que o filme exposto às condições de luz, temperatura e umidade apresentam menor mudança na rugosidade.

Nas imagens de morfologia dos filmes de nanopartículas que foram submetidas às condições de degradação em luz, umidade e temperatura, Figura 4.49, é possível ver a diminuição dos aglomerados e a formação de uma camada mais homogênea.

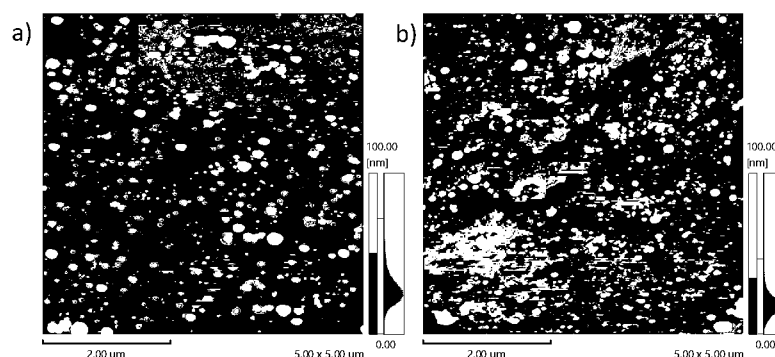


Figura 4.49: Morfologia dos filmes de nanopartículas de PSIF-DBT a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em luz, temperatura e umidade.

A rugosidade, no entanto, permanece aumentando como aconteceu nos demais filmes, de  $13,93 \text{ nm}$  para  $16,28 \text{ nm}$ , com um aumento de aproximadamente 17%, onde alcançou a mudança de rugosidade mais baixa, corroborando com os resultados das análises anteriores de que as nanopartículas são a melhor opção quanto a estabilidade às consequências da emissão de luz.

Já na Figura 4.50, mostra-se as imagens de morfologia do filme de nanopartículas submetido a 15 horas de degradação nas condições de temperatura e umidade.

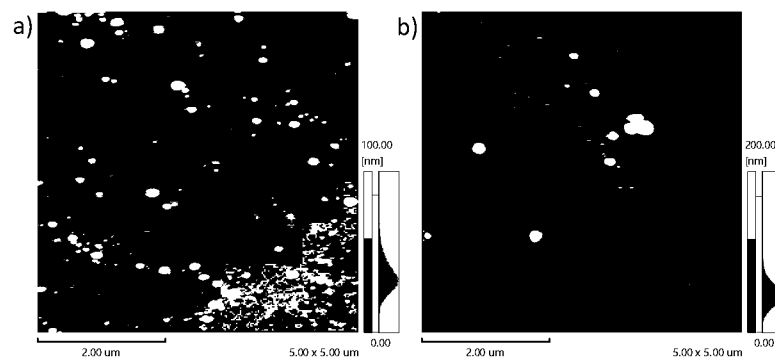


Figura 4.50: Morfologia dos filmes de nanopartículas de PSIF-DBT a) Antes de submetido à degradação e b) Submetido a 15 horas de degradação em apenas temperatura e umidade.

Para analisar especificamente as nanopartículas, é interessante observar com maior ampliação, a presença das nanopartículas, na Figura 4.51.a, bem definidas, e perceber a quebra das mesmas na Figura 4.51.b.

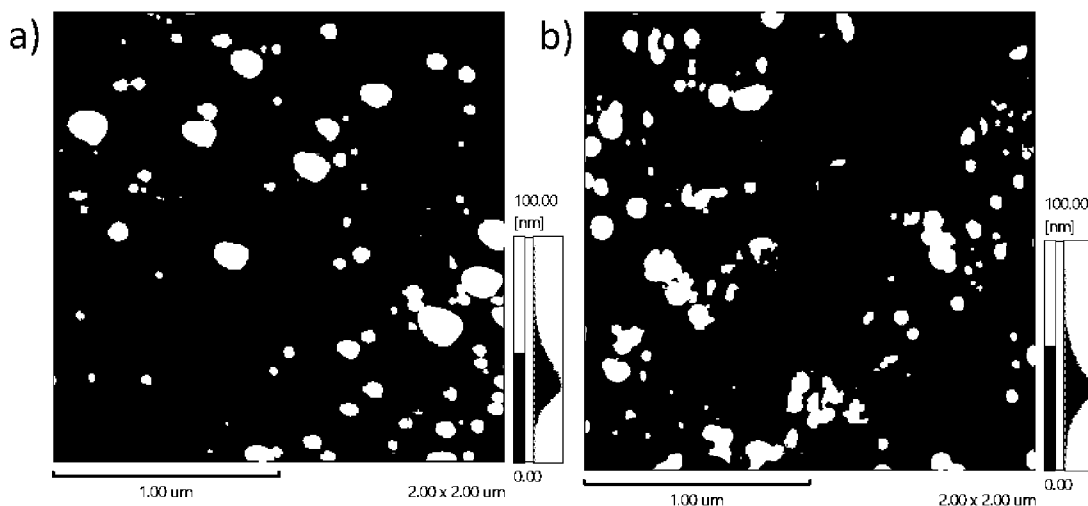


Figura 4.51: Morfologia dos filmes de nanopartículas de PSIF-DBT em escala menor a) antes de submetido à degradação e b) depois de submetido às condições de degradação.

O filme apresenta grandes mudanças em sua topologia, com uma mudança de rugosidade de  $12,58 \text{ nm}$  para  $19,83 \text{ nm}$ , o que é um aumento de 58% da sua rugosidade.

A morfologia das nanopartículas apresenta a menor mudança de rugosidade quando comparado as amostras submetidas às condições de luz, temperatura e umidade. O que é justificado pela quebra das nanopartículas e aglomeração do PSIF-DBT como é visto nas imagens dos demais filmes.

## 4.6 Considerações

Após submetido a degradação, nas medidas de espectroscopia de absorção, os filmes tiveram comportamento semelhante, ao ter seus picos de absorção reduzidos durante os intervalos de degradações, no entanto o filme de PSIF-DBT solubilizado em O-DCB se

mostrou mais susceptível a degradação, sendo o único que teve a extinção em um dos picos de absorção após 15 horas de degradação.

O filme de PSIF-DBT em 0-MA apresentou uma estabilidade maior nas medidas ópticas, no entanto, ainda se mostrou inferior a estabilidade das nanopartículas. Na produção da solução de PSIF-DBT no solvente 0-MA houve necessidade de se testar concentrações diferentes para chegar na melhor solução que foi apresentada neste trabalho, no entanto, a necessidade de se obter uma melhor solução pode melhorar a estabilidade dos filmes.

As medidas de absorção mostram que os filme de O-DCB teve maior aumento da energia *gap*, em seguida O-MA e por fim, os filmes de nanopartículas que tem menor aumento da energia do *gap*.

Os filmes depositados com as nanopartículas se mostraram mais estáveis em todas as medidas, inclusive na análise do deslocamento Stokes, que mostrou uma menor variação, o que leva a entender que suas características físico-químicas permaneceram com menor alteração quando comparados aos demais filmes.

No estudo da morfologia dos filmes, foi possível constatar que a mudança da rugosidade em presença somente da temperatura, mesmo baixa ( $\approx 65^\circ$ ), causa mudança na rugosidade superior a mudança da rugosidade causada pela presença da luz. E ainda, os filmes de nanopartículas de PSIF-DBT tiveram uma menor mudança na sua rugosidade, 17%, quando comparado aos filmes de O-DCB com 46% e do 0-MA de 19%.

## 5 Conclusões

Neste trabalho foi estudada a resposta dos filmes do polímero PSIF-DBT sob as influências da degradação sob condições específicas de luz, temperatura e umidade em um dispositivo de controle climático confeccionado em laboratório.

Para melhor entender esse fenômeno, o PSIF-DBT foi processado de duas maneiras, sendo essas duas o próprio polímero em solução usando dois diferentes solventes: 1,2-Diclorobenzeno e o O-Metilanisol. A segunda forma foi produzindo nanopartículas de PSIF-DBT permitindo assim suspensão em água.

O filme de PSIF-DBT em O-DCB teve maior variação nas intensidades de absorção e emissão, com uma redução de 94,5% na absorção e 95,7% na emissão. Esse material também apresentou menor mudança de rugosidade nos filmes expostos a luz, com um aumento de 19%.

A variação de intensidade do filme de PSIF-DBT em O-MA apresentou redução nas intensidades do pico de absorção de 65,7%, e de emissão de 94,5%. Com um aumento na rugosidade de 46%.

Para o filme de nanopartículas de PSIF-DBT, a redução de intensidade de absorção foi de 63,9% e de emissão de 85%. Com um aumento na rugosidade de 58%.

Na tabela 5.1 estão mostrado a variação das medidas óticas dos três filmes.

Tabela 5.1: Variação dos picos das medidas óticas dos filmes.

	ABS(%)	PL(%)
O-DCB	94,5	95,7
O-MA	65,7	94,5
Nanopartículas	63,9	85

Já na tabela 5.1 estão mostrado a variação da rugosidade dos três filmes.

Rugosidade	L/T/U (%)	T/U (%)
O-DCB	19	80
O-MA	46	490
Nanopartículas	17	58

As nanopartículas de PSIF-DBT têm então maior tempo de vida e maior resistência às condições de degradação usadas nesse trabalho, e essa resistência foi associada a interação da luz com o surfactante que protege o material dentro da nanopartículas.



Nas medidas ópticas foi possível observar que apesar da variação na intensidade dos filmes e nos deslocamentos horizontais, em nenhum dos filmes estudados, a exposição às condições de degradação causaram mudança no formato das bandas o que seria causado por contaminação dos filmes com a entrada do oxigênio nas cadeias. O que não significa que não houve contaminação, apenas que se houve, não causou grande mudança nas medidas ópticas dos filmes.

### **Sugestões para trabalhos futuros:**

Esta dissertação abre os seguintes questionamentos para que possam ser investigados futuramente:

- 1) Buscar diferentes solventes para o estudo da estabilidade;
- 2) Propor diferentes condições de iluminância, temperatura e umidade para o estudo do tempo de vida;
- 3) Produzir dispositivos fotovoltaicos a partir dos filmes utilizados neste trabalho para realizar medidas elétricas intercaladas com os testes de degradação.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup>EnerData, *Total energy consumption of world*, (2018) <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>.
- <sup>2</sup>E. de Pesquisa Energética, *Matriz energética e elétrica*, (2018) <http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica#ENERGETICA>.
- <sup>3</sup>G. Federal, *Matrizes energéticas*, (2017) <http://www.brasil.gov.br/noticias/meio-ambiente/2010/11/matriz-energetica>.
- <sup>4</sup>L. T. C. Lana et al., «Energia solar fotovoltaica: revisão bibliográfica», *Engenharias On-line* **1**, 21–33 (2016).
- <sup>5</sup>B. A. Gregg e M. C. Hanna, «Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: theory, experiment, and simulation», *Journal of Applied Physics* **93**, 3605–3614 (2003).
- <sup>6</sup>J. Nelson, «Organic photovoltaic films», *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 87–95 (2002).
- <sup>7</sup>S. Zhang et al., «Green-solvent-processable organic solar cells», *Materials Today* **19**, 533–543 (2016).
- <sup>8</sup>K. Orgil, «Comparison of organic and inorganic solar photovoltaic systems», (2018).
- <sup>9</sup>K. Norrman, N. Larsen e F. C. Krebs, «Lifetimes of organic photovoltaics: combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms», *Solar energy materials and solar cells* **90**, 2793–2814 (2006).
- <sup>10</sup>H. Hintz et al., «Photodegradation of p3ht- a systematic study of environmental factors», *Chemistry of Materials* **23**, 145–154 (2010).
- <sup>11</sup>M. O. Reese et al., «Pathways for the degradation of organic photovoltaic p3ht: pcbm based devices», *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 746–752 (2008).
- <sup>12</sup>M. O. Reese et al., «Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices», *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1253–1267 (2011).
- <sup>13</sup>E. B. Mano, *Introdução a polímeros* (Edgar Blücher, 2001).
- <sup>14</sup>W. D. Callister, D. G. Rethwisch et al., *Materials science and engineering: an introduction*, vol. 7 (John Wiley & Sons New York, 2007).

- <sup>15</sup>E. S. Medeiros et al., «Uso de polímeros condutores em sensores. parte 1: introdução aos polímeros condutores», Embrapa Instrumentação-Artigo em periódico indexado (ALICE) (2012).
- <sup>16</sup>C. K. Chiang et al., «Electrical conductivity in doped polyacetylene», *Physical review letters* **39**, 1098 (1977).
- <sup>17</sup>Wikipédia, *Célula solar polimérica*, (2019) [https://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula\\_solar\\_polim%C3%A9rica](https://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_solar_polim%C3%A9rica).
- <sup>18</sup>I. Dias e M. SILVA, «Polímeros semicondutores», São Paulo: Editora Livraria da Física (2012).
- <sup>19</sup>A. Köhler e H. Bässler, *Electronic processes in organic semiconductors: an introduction* (John Wiley & Sons).
- <sup>20</sup>S. Kornic, *Types of bonds*, (1997) <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/band/bond.htm>.
- <sup>21</sup>L. J. A. Koster et al., *Device physics of donor/acceptor-blend solar cells* (University Library Groningen)[Host], 2007).
- <sup>22</sup>T. M. Clarke e J. R. Durrant, «Charge photogeneration in organic solar cells», *Chemical reviews* **110**, 6736–6767 (2010).
- <sup>23</sup>G. Li et al., «High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends», em *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group* (World Scientific, 2011), pp. 80–84.
- <sup>24</sup>OSSILA, *P3ht*, (2019) <https://www.ossila.com/products/p3ht>.
- <sup>25</sup>N. A. Yamamoto, A. G. Macedo e L. S. Roman, «Thickness effect on f8t2/c60 bilayer photovoltaic devices», *Journal of Nanotechnology* **2012** (2012).
- <sup>26</sup>A. A. Guilbert et al., «Influence of bridging atom and side chains on the structure and crystallinity of cyclopentadithiophene–benzothiadiazole polymers», *Chemistry of Materials* **26**, 1226–1233 (2014).
- <sup>27</sup>M. Corazza, *Characterization of organic solar cell devices and their interfaces under degradation: imaging, electrical and mechanical methods* (Department of Energy Conversion e Storage, Technical University of Denmark, 2016).
- <sup>28</sup>S. Tokito et al., «High-efficiency phosphorescent polymer light-emitting devices», *Organic Electronics* **4**, 105–111 (2003).
- <sup>29</sup>K. Kawano et al., «Degradation of organic solar cells due to air exposure», *Solar energy materials and solar cells* **90**, 3520–3530 (2006).

- <sup>30</sup>J. U. Lee et al., «Degradation and stability of polymer-based solar cells», *Journal of Materials Chemistry* **22**, 24265–24283 (2012).
- <sup>31</sup>J. Kesters et al., «Enhanced intrinsic stability of the bulk heterojunction active layer blend of polymer solar cells by varying the polymer side chain pattern», *Organic Electronics* **15**, 549–562 (2014).
- <sup>32</sup>F. C. Krebs e K. Norrman, «Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing», *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15**, 697–712 (2007).
- <sup>33</sup>L. Zhao e T. C. Mak, «Silver (i)- thiophene  $\pi$  interaction in the assembly of coordination networks with the supramolecular synthons  $r$ -  $c$ ?  $c$ ? ag n ( $r$ = 2-or 3-thienyl;  $n$ = 4)», *Organometallics* **26**, 4439–4448 (2007).
- <sup>34</sup>J. P. Ferrer-Rodriguez et al., «Global annual final ac yield comparison between hcpv and c-si pv», *Journal of Solar Energy* **2015** (2015).
- <sup>35</sup>M. D. Kelzenberg et al., «Photovoltaic measurements in single-nanowire silicon solar cells», *Nano letters* **8**, 710–714 (2008).
- <sup>36</sup>C. McDowell e G. C. Bazan, «Organic solar cells processed from green solvents», *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **5**, 49–54 (2017).
- <sup>37</sup>H. U. Krebs et al., «Polymer thin films», *Vorlesung Lecture. Jerman* (2010).
- <sup>38</sup>Y. Yuan et al., «Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method», *Nature communications* **5**, 3005 (2014).
- <sup>39</sup>A. Facchetti, «Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells», *Materials Today* **16**, 123–132 (2013).
- <sup>40</sup>F. Matteucci, C. Ercole e M. del Gallo, «A study of chlorinated solvent contamination of the aquifers of an industrial area in central italy: a possibility of bioremediation», *Frontiers in microbiology* **6**, 924 (2015).
- <sup>41</sup>S. Kim et al., «Pubchem substance and compound databases», *Nucleic acids research* **44**, D1202–D1213 (2015).
- <sup>42</sup>M. Shao et al., «A water-soluble polythiophene for organic field-effect transistors», *Polymer Chemistry* **4**, 5270–5274 (2013).
- <sup>43</sup>O. Lourenco Jr et al., «Conformational change on a bithiophene-based copolymer induced by additive treatment: application in organic photovoltaics», *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 16035–16044 (2017).
- <sup>44</sup>C. Zheng et al., «Preparation of high-quality organic semiconductor nanoparticle films by solvent-evaporation-induced self-assembly», *Langmuir* **26**, 16730–16736 (2010).

- <sup>45</sup>Z. Hashim, P. Howes e M. Green, «Luminescent quantum-dot-sized conjugated polymer nanoparticlesnanoparticle formation in a miniemulsion system», *Journal of Materials Chemistry* **21**, 1797–1803 (2011).
- <sup>46</sup>K. Landfester, «Synthesis of colloidal particles in miniemulsions», *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 231–279 (2006).
- <sup>47</sup>N. P. Holmes et al., «Diketopyrrolopyrrole-based polymer: fullerene nanoparticle films with thermally stable morphology for organic photovoltaic applications», *MRS Communications* **7**, 67–73 (2017).
- <sup>48</sup>B.-K. An et al., «Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles», *Journal of the American Chemical Society* **124**, 14410–14415 (2002).
- <sup>49</sup>D. A. Skoog e J. J. Leary, *Principles of instrumental analysis/solution manual* (Saunders, 1992).
- <sup>50</sup>D.-K. Seo e R. Hoffmann, «Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials», *Theoretical Chemistry Accounts* **102**, 23–32 (1999).
- <sup>51</sup>W. G. Quirino, «Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (oleds) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras. 2007. 255f», tese de doutoramento (Tese de Doutorado em física–Departamento de Física, Pontifícia Universidade, 2007).
- <sup>52</sup>P. P. Mondal e A. Diaspro, *Fundamentals of fluorescence microscopy: exploring life with light* (Springer Science & Business Media, 2013).
- <sup>53</sup>J. R. Gispert, *Coordination chemistry*, vol. 483 (Wiley-VCH Weinheim, 2008).
- <sup>54</sup>G. G. Guilbault, *Practical fluorescence*, vol. 3 (CRC Press, 1990).
- <sup>55</sup>F. W. Rost, *Fluorescence microscopy*, vol. 2 (Cambridge University Press, 1992).
- <sup>56</sup>P. G. Coble et al., *Aquatic organic matter fluorescence* (Cambridge University Press, 2014).
- <sup>57</sup>Samoza, *Franckcondon principle*, (2014) [https://en.wikipedia.org/wiki/Franck%5C%E2%5C%80%5C%93Condon\\_principle](https://en.wikipedia.org/wiki/Franck%5C%E2%5C%80%5C%93Condon_principle).
- <sup>58</sup>P. Sagar et al., «Photoluminescence and absorption in sol–gel-derived zno films», *Journal of Luminescence* **126**, 800–806 (2007).
- <sup>59</sup>J. H. Warner et al., «Time-resolved photoluminescence spectroscopy of ligand-capped pbs nanocrystals», *Nanotechnology* **16**, 175 (2004).
- <sup>60</sup>K. Kokado e Y. Chujo, «Multicolor tuning of aggregation-induced emission through substituent variation of diphenyl-o-carborane», *The Journal of organic chemistry* **76**, 316–319 (2010).

- <sup>61</sup>L. C. Wouk de Menezes et al., «Charge transfer dynamics and device performance of environmentally friendly processed nonfullerene organic solar cells», *ACS Applied Energy Materials* **1**, 4776–4785 (2018).
- <sup>62</sup>A. A. Guilbert et al., «Influence of bridging atom and side chains on the structure and crystallinity of cyclopentadithiophene–benzothiadiazole polymers», *Chemistry of Materials* **26**, 1226–1233 (2014).
- <sup>63</sup>S. Aldrich, *Estrutura química do psif-dbt*, (2019) <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/psifdbt12345100427292711?lang=pt&region=BR>.
- <sup>64</sup>M. d. J. Bassi, «Estudo do efeito do tratamento térmico e aditivo na camada ativa de células solares orgânicas na estrutura de heterojunção em volume»,
- <sup>65</sup>Y. Garcia-Basabe et al., «Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: experimental and theoretical approaches», *Journal of Applied Physics* **115**, 134901 (2014).
- <sup>66</sup>B. G. Borges et al., «Electronic and structural properties in thermally annealed psif-dbt: pc71bm blends for organic photovoltaics», *Thin Solid Films* **615**, 165–170 (2016).
- <sup>67</sup>R. B. Ross et al., «Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices», *Nature materials* **8**, 208 (2009).
- <sup>68</sup>L. C. W. DE MENEZES, «Semicondutores orgânicos processados por meio de solventes ecológicos e halogenados com aplicação fotovoltaica»,
- <sup>69</sup>M. C. Ramoni, «Produção, caracterização e aplicações de tinta condutiva em solução aquosa a partir de nanopartículas do fluorpolímero psif-dbt»,
- <sup>70</sup>J. R. MOURA et al., «Desenvolvimento e validação de metodologia analítica aplicável ao desenvolvimento farmacotécnico de comprimidos de olanzapina», (2009).
- <sup>71</sup>Wikipédia, *Microscopia de força atômica*, (2019) <https://www.imaging-git.com/news/atomic-force-microscopy-measuring-van-der-waals-forces-individual-atoms>.
- <sup>72</sup>A. Rivaton et al., «Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells», *Polymer Degradation and Stability* **95**, 278–284 (2010).
- <sup>73</sup>C. F. d. N. Marchiori, «Modificações em heterojunções doador/aceitador para aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos», (2016).
- <sup>74</sup>A. Distler et al., «Effect of pcbm on the photodegradation kinetics of polymers for organic photovoltaics», *Chemistry of Materials* **24**, 4397–4405 (2012).
- <sup>75</sup>A. Diaspro et al., «Photobleaching», em *Handbook of biological confocal microscopy* (Springer, 2006), pp. 690–702.

- <sup>76</sup>G. Griffini et al., «Photo-degradation of a perylene-based organic luminescent solar concentrator: molecular aspects and device implications», *Solar Energy Materials and Solar Cells* **111**, 41–48 (2013).
- <sup>77</sup>P. Niu e J. Hao, «Efficient degradation of organic dyes by titanium dioxide–silicotungstic acid nanocomposite films: influence of inorganic salts and surfactants», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **443**, 501–507 (2014).
- <sup>78</sup>B.-J. Kim et al., «Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in sds micellar solutions», *Synthetic Metals* **122**, 297–304 (2001).
- <sup>79</sup>O. D. Bernardinelli, «Estudo espectroscópico da dinâmica molecular e empacotamento em semicondutores orgânicos», tese de doutoramento (Universidade de São Paulo).
- <sup>80</sup>N. Harrison et al., «Singlet intrachain exciton generation and decay in poly (p-phenylenevinylene)», *Physical review letters* **77**, 1881 (1996).
- <sup>81</sup>M. S. Griffo, S. A. Carter e A. L. Holt, «Enhanced photoluminescence of conjugated polymer thin films on nanostructured silver», *Journal of Luminescence* **131**, 1594–1598 (2011).
- <sup>82</sup>S. Mizukami et al., «Fluorescence color modulation by intramolecular and intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interactions in a helical zinc (ii) complex», *Chemistry of materials* **17**, 50–56 (2005).
- <sup>83</sup>V. Smuleac et al., «Green synthesis of fe and fe/pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics», *Journal of membrane science* **379**, 131–137 (2011).